Die Photoelemente und ihre Anwendung

von

DR. BRUNO LANGE
BERLIN

1. TEIL

Entwicklung und physikalische Eigenschaften

Mit 100 Figuren im Text

1 9 3 6

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Vorwort

Als vor drei Jahren der Verleger wegen Abfassung eines Buches über Sperrschichtphotozellen an mich herantrat, war an eine Zusammenfassung der wenigen Originalarbeiten über dieses neue Gebiet gedacht. In der Zwischenzeit brachte jedoch fast jedes Heft der Fachzeitschriften weitere Arbeiten über diesen neuen Photoeffekt und nicht nur die Wissenschaft war hieran interessiert, sondern auch die Technik. Übertrifft doch die Verbreitung der Photoelemente bereits die der Alkaliphotozellen und Selenwiderstände. Damit wuchs auch das Bedürfnis nach einer Zusammenstellung über unser derzeitiges Wissen und Nichtwissen, um so mehr als bei dem Anwachsen des Beobachtungsmaterials die Übersichtlichkeit und Einfachheit der Darstellungsweise verloren zu gehen drohte. Sperrschichtphotoeffekt, Kristallphotoeffekt und Becquereleffekt wurden als gesonderte Photoeffekte neben dem innern und äußeren Photoeffekt behandelt und durch verschiedene Theorien erklärt.

In nachstehenden Ausführungen wird eine Darstellung angestrebt, welche diese nur äußerlich verschiedenen Erscheinungsformen als Halbleiterphotoeffekt zusammenfaßt, und die Erscheinungen auf den inneren Photoeffekt zurückführt, nur mit dem Unterschied, daß beim Halbleiterphotoeffekt durch ein Konzentrationsgefälle der Elektronen ein äußeres Potential entsteht, dessen Größe sich aus der hier dargestellten Elektronendiffusionstheorie ergibt.

Ich habe versucht, im Anschluß an die theoretischen Ausführungen die physikalischen Eigenschaften der Photoelemente möglichst vollständig darzustellen und die Meßmethoden eingehend zu beschreiben, so daß auch der mit diesem Gebiet weniger Vertraute die ihn interessierenden Messungen selber ausführen kann. In einem weiteren Kapitel wird die Entwicklungsgeschichte der Photoelemente mit Angabe der Originalarbeiten behandelt.

Die Behauptung, daß die Physik von heute die Technik von morgen ist, ist nur in wenigen Fällen so einwandfrei bewiesen, wie

durch die Erscheinung der Lichtelektrizität. Dies galt bereits für Alkalizellen, aber in noch höherem Maße trifft es für Photoelemente zu. Es ist in wenigen Jahren gelungen, aus laboratoriumsmäßigen Versuchen eine fabrikationsmäßig arbeitende Technik zu gestalten. Im zweiten Teil des Buches werden die zahlreichen Anwendungen der Photoelemente in möglichst elementarer Darstellungsweise beschrieben, so daß auch die interessierten Techniker, Maschinenbauer, Mediziner und andere hieraus eine Nutzanwendung ziehen können.

Durch eigene bisher unveröffentlichte Arbeiten und mehrere Beiträge, die mir andere Fachgenossen in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten, konnte eine wesentliche Ergänzung erzielt werden. Wenn ich an einigen Stellen eigene Arbeiten ausführlicher behandelt habe, so geschah dies nur, weil sie mir mit Unterlagen und Erfahrungen naturgemäß besser zur Verfügung standen. Wenn ich vielfach persönliche Ansichten vertreten habe auch auf die Gefahr hin, widerlegt zu werden, so schien mir hierdurch die Darstellung einheitlicher, eindringlicher und anregender zu werden. Wenn aus meiner Stellungnahme Untersuchungen zustande kommen, welche die betreffenden Erscheinungen besser erklären, so will ich das auch meinerseits als Gewinn buchen.

Dem Verleger danke ich für die verständnisvolle Geduld bei der eingangs erwähnten Verzögerung in der Fertigstellung und für sein großes Entgegenkommen bei der Erweiterung des Buches.

Berlin-Dahlem, im September 1935.

B. Lange

Inhalt

Einleitung

Ein historischer Vergleich:

Galvanische Elemente und Photoelemente

Mit der Erfindung der galvanischen Elemente beginnt das heroische Zeitalter der elektrischen Forschung. Zunächst klärt sich der Begriff des elektrischen Stromes, dann kommen die ganz großen Ereignisse. Mit Hilfe der Elemente entdeckt OERSTED die Verknüpfung des Magnetfeldes mit dem elektrischen Strom, entdeckt MICHAEL FARADAY 1832 das Induktionsgesetz und schafft GEORG SIMON OHM die Grundlage unserer heutigen elektrischen Meßtechnik mit den Grundgrößen „elektrischer Strom“ und „elektrische Spannung“.

Auch heute noch sind die chemischen Stromquellen unentbehrliche Hilfsmittel der Elektrotechnik. Neben den chemischen Elementen haben die 1822 von THEOBALD SEEBECK entdeckten Thermoelemente Bedeutung für Temperatur- und Strahlungsmessungen aller Art gewonnen. Gegenstand dieses Buches ist eine andere Art elektrischer Elemente, bei denen nicht chemische Vorgänge und auch nicht Wärme den Strom erzeugen, sondern das Licht. Da es sich jedoch ebenfalls um selbständige Stromquellen handelt, bezeichnen wir diese Art von Photozellen in ähnlicher Wortbildung wie galvanische und Thermoelemente als Photoelemente. Hoffen wir, daß deren Bedeutung für Wissenschaft und Technik ähnlich groß wird, wie die der galvanischen Elemente.

Vor nunmehr fast 100 Jahren macht E. BECQUEREL (1) 1839 die Entdeckung, daß zwei in einen Elektrolyten eintauchende Metallelektroden eine Potentialdifferenz bei Belichtung einer der Elektroden zeigen. Obgleich die photoelektrische Natur dieser Vorgänge erst sehr viel später klargestellt wurde, haben wir 1839 als das Geburtsjahr der elektrolytischen Photoelemente zu bezeichnen. Erst im Anfang dieses Jahrhunderts ist das Auftreten einer elektromotorischen Kraft bei Belichten verschiedener Kristalle beobachtet worden und

erst im letzten Jahrfünft ist die technische Entwicklung flächenartig ausgebildeter Selen- und Kupferoxydul-Halbleiter-Photozellen gelungen. So verschieden äußerlich Becquerel-, Kristall- und Sperrschichtphotozellen sind, so liegt ihnen doch der gleiche primäre Photoeffekt zugrunde und die Erzeugung einer selbständigen EMK bei Belichtung. Wir bezeichnen daher zusammenfassend diese drei äußerlich verschiedenen photoelektrischen Systeme als Photoelemente und werden im Verlaufe der weiteren Ausführungen noch wiederholt Gelegenheiten haben, eine Parallele zu ziehen zwischen dem Mechanismus der Stromerzeugung und Spannung in galvanischen und Photoelementen.

Es ist immer interessant, sich zu vergegenwärtigen, nach welcher Richtung hin sich eine neu beobachtete physikalische Erscheinung weiterentwickelt und welche ihrer speziellen Eigenschaften technische Verwertung finden. Hierbei zeigt es sich, daß oft ein Seitenzweig, der gar nicht als das Wesentliche des neuen physikalischen Vorganges erscheint, zuerst entwickelt wird und oft erst sehr viel später der eigentliche Grundvorgang. Auch in dieser Hinsicht finden wir eine Parallele zwischen der Entdeckung GALVANI's und BECQUEREL's.

Erinnern wir uns kurz des Grundversuches, den ALOYSIUS GALVANI im Jahre 1791 durchführte. In einer Funkenstrecke mit zwei antennenartigen Messingstangen erzeugte GALVANI durch eine Elektrisiermaschine Funken. Räumlich davon getrennt befanden sich ebenfalls zwei antennenartige Metallstangen, zwischen denen ein Froschschenkel aufgehängt war. Bei jedem Funkenschlag zuckte der Froschschenkel weithin sichtbar zusammen. Das ist unzweifelhaft der Grundversuch der drahtlosen Telegraphie, die Übertragung mechanischer Zeichen mit Hilfe elektrischer Wellen. Nichts hat gefehlt. GALVANI hat auch die Einwirkung atmosphärischer Störungen mit derartigen Empfängern festgestellt. Er hat seine Antennen vom Dache des Hauses zum Brunnen geführt und bei jedem entfernten Blitz ein Zucken des Froschschenkels beobachtet. An sich hätte hiernach die Erfindung der elektrischen Telegraphie mit ihrer drahtlosen Form anfangen können. Aber die geschichtliche Entwicklung ist anders gelaufen. GALVANI's Versuche haben zur Entwicklung der chemischen Stromquellen, der Elemente, geführt. Ähnlich führte die Entdeckung BECQUEREL's durchaus nicht geradlinig zur Entwicklung der trockenen Photoelemente der Kristall- und Sperrschichtphotozellen. Vielmehr erfolgte 1887 durch W. HALLWACHS die Entdeckung

des äußeren Photoeffektes und führte zur Entwicklung der Alkaliphotozellen.

Rückschauend erscheint es uns fast unverständlich, weshalb der Kristallphotoeffekt an Bleisulfid, Molybdänit, Cuprit und zahlreichen anderen Kristallen, welche die Natur uns reichlich darbietet, nicht zuerst entdeckt wurde. Ist doch eine Alkaliphotozelle ein technisch weitaus komplizierteres Gebilde und erfordert erhebliche Glasbläserkunst und Vakuumtechnik. Erst in neuester Zeit hat man überhaupt die Wesensgleichheit des Becquereleffektes, des Kristallphotoeffektes und des sogenannten Sperrschichtphotoeffektes erkannt. Da es bei einer physikalischen Betrachtung jedoch immer nur auf das Wesen und nie auf die Äußerlichkeit der wechselnden Ausführungsformen ankommt, erscheint es uns gerechtfertigt, Becquerel als Entdecker der Photoelemente zu bezeichnen.

Die lichtelektrischen Grunderscheinungen

Obgleich wir erfahren haben, daß historisch betrachtet die Entdeckung der Photoelektrizität zuerst an elektrolytischen Elementen erfolgte, ist es übersichtlicher, zunächst den äußeren lichtelektrischen Effekt zu betrachten, da bei den elektrolytischen Zellen sekundäre Vorgänge das Bild des primären Photoeffektes stark verschleiern.

Der äußere Photoeffekt und die Alkaliphotozellen

Als im Jahre 1888 Wilhelm Hallwachs (2) den äußeren lichtelektrischen Effekt entdeckte, ahnten weder der Entdecker selbst, noch die interessierten Wissenschaftler, daß damit der forschenden, angewandten und technischen Physik die Grundlagen für ein Hilfsmittel von außerordentlich vielseitiger Anwendungsmöglichkeit geschenkt wurden. Schon zu Beginn des Jahrhunderts sind technische Anwendungen des neuen Effektes vorgeschlagen worden. Sie scheiterten aber alle an den sehr kleinen lichtelektrischen Strömen, teils an der Schwierigkeit, konstante lichtelektrische Zellen herzustellen. Es waren umfangreiche wissenschaftliche Arbeiten und unermüdliche Forschung notwendig, das Wesen dieses Effektes und all die Einflüsse kennenzulernen und zu studieren, von denen der lichtelektrische Effekt und das Verhalten der lichtelektrischen Zellen abhing. Es mußten erst die Grundlagen geschaffen werden und die Erfahrungen gesammelt werden, mit deren Hilfe es möglich wurde, einerseits die Elektronenausbeute zu steigern und andererseits einwandfreie und haltbare Zellen herzustellen. Als dies gelungen war,

konnte die lichtelektrische Zelle in Verbindung mit einem Verstärkerrohr als technisches Hilfsmittel vielseitige Verwendung finden. So ist es zu erklären, daß erst in dem letzten Jahrhundert vereint mit der Verstärkerröhre der Siegeszug der lichtelektrischen Zelle durch die Technik begann.

Den Anstoß zur Entdeckung des äußeren lichtelektrischen Effektes gab der klassische Versuch von HEINRICH HERTZ (3). Dieser machte bei Untersuchungen über die Resonanz elektrischer Schwingungen die Beobachtung, daß die Schlagweite der Entladung einer Funkenstrecke durch ultraviolettes Licht beeinflußt wird. Außerdem fand

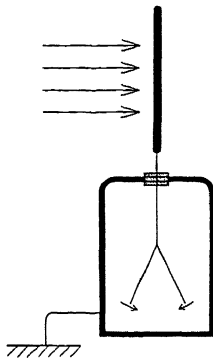



Fig. 1.
Grundversuch zum äußeren lichtelektrischen Effekt

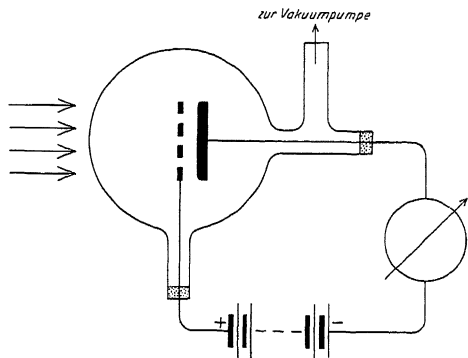



Fig. 2.
Schema der Alkaliphotozelle

HALLWACHS bei A. SCHUSTER (4) die Bemerkung „daß auch die kleinste elektromotorische Kraft in einem Gas einen Strom erzeugen könnte". Diese beiden Anregungen führten zu dem ersten klassischen „Grundversuch der lichtelektrischen Entladung". Bestrahlt man eine negativ geladene Metallplatte (Fig. 1), die mit einem Elektroskop in Verbindung steht, mit dem Licht einer Bogenlampe, so fallen die Elektroskopblättchen zusammen, d. h. die Metallplatte gibt unter dem Einfluß der Bestrahlung Elektronen ab, während eine positive Ladung der Metallplatte bei einer Bestrahlung dagegen nicht beeinflußt wird. Ein weiterer bemerkenswerter Schritt in der Entwicklung gelang ELSTER und GEITEL (5) durch Anwendung von Alkalimetallen (Fig. 2) in einem evakuierten Glasgefäß. Verbindet man die Alkalischicht mit dem negativen Pol einer Batterie und das Drahtnetz mit dem positiven, so fließt beim Belichten des Alkalimetalles ein Elektronenstrom von der Photokathode zur Anode.

Untersucht man den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes, so zeigt es sich, daß der langwellige ultrarote und rote Teil des Spektrums bei den meisten Metallen unwirksam ist, und daß der Photoeffekt erst von einer bestimmten Wellenlänge ab, der sogenannten Grenzwellenlänge, einsetzt und nach dem kurzwelligen Spektralgebiet ansteigt. Beim Cäsium, dem schwersten Alkalimetall, liegt die Grenzwellenlänge im Ultraroten bei etwa 1000 $m\mu$, und beim Lithium, dem leichtesten Alkalimetall, ist sie bereits in den grünen Spektralbereich verschoben, während die Grenzwellenlänge der Schwermetalle im Ultravioletten liegt. Der Eigenschaft, bereits im sichtbaren Spektralbereich empfindlich zu sein, verdanken die Alkalizellen ihre technische Bedeutung.

Der äußere Photoeffekt besteht demnach in einer Elektronenemission der äußeren Schicht unter dem Einfluß einer Strahlung. Er ist nicht nur bei Metallen vorhanden, sondern bei sämtlichen festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen, nur liegt die Grenzwellenlänge bei diesen Stoffen vielfach im schwierig zugänglichen kurzwelligen ultravioletten Gebiet und ist bei Gasen nach noch höheren Frequenzen verschoben, so daß erst durch Röntgen- oder Ultrastrahlung eine Elektronenabgabe erfolgt.

Um unseren Bericht über den äußeren Photoeffekt zu vervollständigen, erwähnen wir noch kurz dessen Trägheitslosigkeit und die lineare Proportionalität des Photostromes mit der Intensität des auffallenden Lichtes, zwei Eigenschaften, die für die Anwendung der Alkalizellen für Tonfilm und Fernsehen ausschlaggebend waren.

Der innere Photoeffekt. Photoelemente und Photowiderstände

Während beim äußeren Photoeffekt die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen aus der Oberfläche des Materials austreten, betrifft der innere Photoeffekt, wie der Name es bereits besagt, einen Vorgang im Innern einer bestrahlten Substanz. Wir wollen den Effekt ebenfalls an Hand eines Grundversuches beschreiben. Zwischen zwei Elektrodenplatten (Fig. 3) ist ein Cuprit-(Cu_2O) Kristall eingeklemmt und die Elektroden mit einer Batterie verbunden, in deren Stromkreis sich ein empfindliches Galvanometer befindet. Im Dunkeln ist der Kristall nahezu ein Isolator, so daß kein Strom fließt. Sobald jedoch der Kristall belichtet wird, fließt ein Strom, der alle charakteristischen Eigenschaften eines Elektronenstromes besitzt, der trägheitslos einsetzt und linear mit der Belichtung zunimmt.

Die bereits 1873 von WILLOUGHBI SMITH (6) entdeckten Selenwiderstandszellen beruhen auf dieser lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung des Selens. Überlagert wird hier allerdings der trägheitslose, primäre photoelektrische Effekt durch den trägen Sekundäreffekt der Ionenleitung.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Grundversuch erfolgt die Beleuchtung senkrecht zur Stromrichtung (Querfeldbeleuchtung). In Fig. 4 haben wir den gleichen Versuch in einer etwas modifizierten Form dargestellt, so daß die Beleuchtung des Kristalles durch die lichtdurchlässige Vorderelektrode erfolgt. Auch bei dieser Längs-

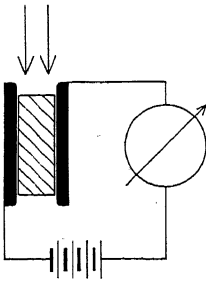



Fig. 3.
Grundversuch zum inneren lichtelektrischen Effekt. Beleuchtung ⊥ zum elektrischen Feld. (Querfeldbeleuchtung)

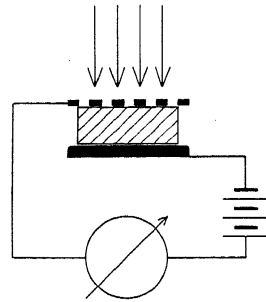



Fig. 4.
Grundversuch zum inneren lichtelektrischen Effekt. Beleuchtung ∥ zum elektrischen Feld. (Längsfeldbeleuchtung)

feldbeleuchtung beobachten wir bei Belichtung einen Strom, und was das Beachtliche ist, unter geeigneten Bedingungen auch ohne äußere Hilfsspannung. Diese Erscheinung an Bleisulfid und anderen Mineralien, bereits 1901 von I. C. BOSE beobachtet und späterhin an verschiedenen halbleitenden Kristallen ausführlich untersucht, wurde in letzter Zeit auch am Cu_2O von H. DEMBER nachgewiesen und als Kristallphotoeffekt bezeichnet. Dieser Effekt der Ausbildung einer selbständigen EMK unter dem Einfluß einer Strahlung ist jedoch nicht nur bei einzelnen, wohl ausgebildeten Kristallen vorhanden, sondern auch bei kristallinen Schichten. Wir kommen hiermit zu den flächenartig ausgebildeten Halbleiterphotozellen (Sperrschichtphotozellen), mit denen wir uns vorwiegend beschäftigen werden. In Fig. 5 ist das Schema dieser Halbleiterphotozellen dargestellt, wobei wir bereits hier auf eine hochohmige Schicht zwischen Halbleiter und Vorderelektrode hinweisen (Sperrschicht,

Isolierschicht), die für das Zustandekommen der Photo-EMK von besonderer Bedeutung ist. Je nachdem ob sich diese Isolierschicht auf der Vorderseite oder Rückseite des Halbleiters befindet, unterscheiden wir zwischen Vorderwand- und Hinterwandzellen.

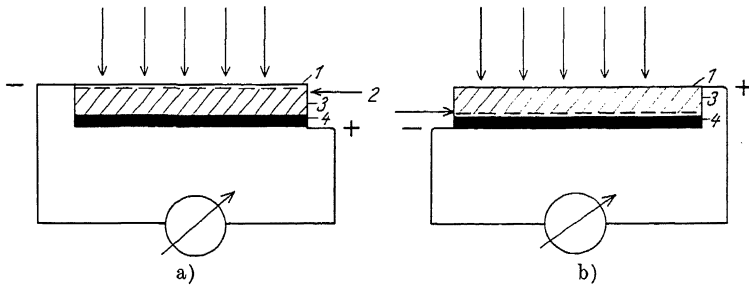



Fig. 5.
Schema der Halbleiterphotozelle.
a) Vorderwandzelle (V-Zelle). b) Hinterwandzelle (H-Zelle).
1. Lichtdurchlässige Elektrode. 2. Isolierschicht (Sperrschicht).
3. Halbleiter. 4. Trägerelektrode

Bei dem in Fig. 5 dargestellten Schema der Halbleiterphotozelle ist es durchaus nicht erforderlich, daß die vordere lichtdurchlässige Elektrode aus einem Metall besteht, sie kann auch durch eine leitende Flüssigkeit, durch einen Elektrolyten, ersetzt werden, wir kommen dann zu dem dritten Grundtyp der Photoelemente, den in Fig. 6 dargestellten Becquerelzellen, mit denen die Entdeckung der photoelektrischen Elemente begann.

Fig. 6.
Elektrolytische Halbleiterphotozelle (Becquerelzelle)

Es wird Aufgabe dieses Buches sein, den Nachweis zu erbringen, daß dem Becquereleffekt, Kristallphotoeffekt und Sperrschichtphotoeffekt der gleiche photoelektrische Elementarprozeß zugrunde liegt. Wir fassen daher diese drei nur äußerlich verschiedenen Erscheinungen als „Halbleiterphotoeffekt“ zusammen und bezeichnen die verschiedenen hierauf beruhenden Zellen als Photoelemente, um damit ihre charakteristische Eigenschaft, als selbständige Stromquelle zu wirken, hervorzuheben.

Wir grenzen uns damit ab gegen die auf dem äußeren Photoeffekt beruhenden Alkalizellen (Photokathoden) und die auf der lichtelektrischen Widerstandsänderung beruhenden Photowiderstände. Diese Abgrenzung haben wir jedoch nicht nur in der Ausdrucksweise gewählt, sondern auch im Inhalt, da über Alkali und Selenwiderstandszellen bereits mehrere zusammenfassende Darstellungen vorliegen.

1. Kapitel

Entwicklungsgeschichte der Photoelemente

1. Elektrolytische Photoelemente

Im Jahre 1839 entdeckte E. Becquerel (1), daß bei Belichtung einer von zwei in einen Elektrolyten tauchenden Elektroden Potentialänderungen auftreten. Eine solche Potentialänderung tritt bereits auf, wenn sich eine Metallelektrode in Lösungen ihrer Salze befindet. Beträgt diese Änderung nur wenige Millivolt, so sind solche von einigen 100 Millivolt zu erhalten, wenn mit bromierten, jodierten, oxydierten oder sulfidierten Elektroden gearbeitet wird. Zusatz von organischen oder anorganischen Farbstoffen steigert die Empfindlichkeit.

Die Erklärung des Becquereleffektes ist anfangs rein chemischer Art gewesen. Als erste geben A. Goldmann und I. Brodsky (7) eine lichtelektrische Deutung. Sie schließen aus Messungen an oxydiertem Kupfer in verschiedenen Lösungen, daß die Stromquelle die Oxydschicht selbst ist, nicht etwa eine Wechselwirkung zwischen Elektroden und Elektrolyten. A. Garrison (8) und C. W. Tucher (9) betrachten die Erscheinung an Kupferoxydul und Silberhalogeniden photochemisch. Ist die lichtempfindliche Substanz oxydierbar, so wird sie zur Kathode. Ist die lichtempfindliche Substanz photochemisch reduzierbar und befindet sie sich in einer reduzierenden Lösung, so wird sie zur Anode. Nach I. Lifschitz (10) gibt es zwei Arten eines Becquereleffektes. Den Effekt erster Art, bei dem Elektronen an der Grenzfläche Elektrode–Elektrolyt entstehen und einen Effekt zweiter Art oder Volumeneffekt, bei dem der photochemische Vorgang im Elektrolyten selbst erfolgt.

Bereits 1878 beschreibt R. Sabine (11) eine elektrolytische Selenzelle mit Platindraht, der mit einer dünnen Selenschicht überzogen ist und einer Platingegenelektrode in destilliertem Wasser. Im Dunkeln zeigte die Selenelektrode ein positives Potential von 0,1 Volt gegen die Platinelektrode, das beim Belichten um 0,15 V sank. Leider erwies

sich die photoelektrische Spannungsänderung als inkonstant, so daß eine praktische Verwendung dieser Zelle für Lichtmessungen nicht erfolgte. Günstigere Ergebnisse erzielte G. M. Minchin (12) mit einer von ihm 1895 angegebenen Zelle. Seine Zelle besteht aus einem kleinen Glasgefäß von der in Fig. 7 dargestellten Form. In dieses ragt von der einen Seite durch einen Kork ein Glasröhrchen mit einem Aluminiumdraht, der auf seiner Stirnfläche etwas Selen trägt. Das Selen wird durch ein kleines Quarzfenster, dem es nahe gegenübersteht, belichtet. Das Glasgefäß ist mit Aceton, Methylalkohol oder besser Önanthol gefüllt und mit einem Glasstopfen verschlossen. Zwei Platindrähte, von denen der eine durch das Glasgefäß in die Flüssigkeit taucht, der andere am Aluminiumdraht befestigt ist und aus dem Glasröhrchen herausragt, dienen zum Anschluß der Leitungsdrähte. Sitz der EMK ist die Oberfläche des Selens, welches

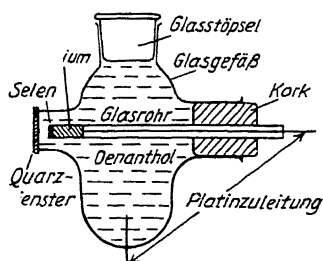



Fig. 7.
Elektrolytische Selenzelle von Minchin

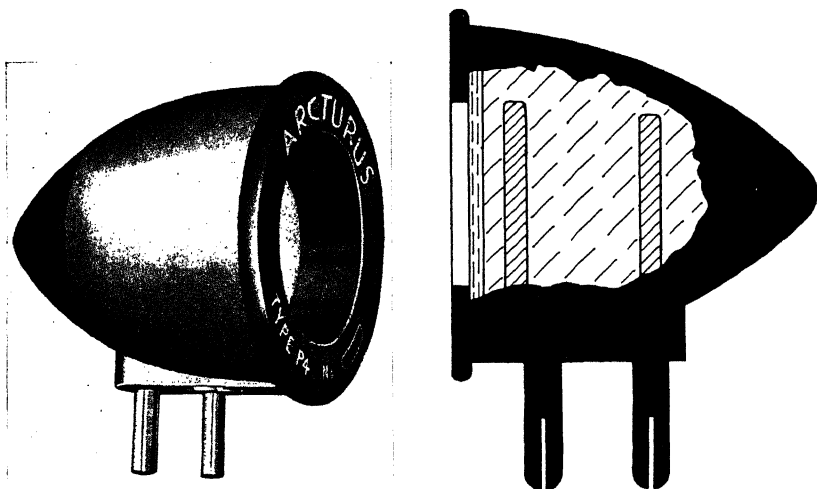



Fig. 8.
Amerikanische Arcturus Photolytic Cell. (Elektrolytische Cu_2O-Zelle)

beim Belichten positiv wird. Durch Prüfung einer derartigen Zelle im Spektrum von Kalklicht hat Minchin gezeigt, daß sie für alle Strahlen von Ultrarot bis zum Ultraviolett empfindlich ist. Im Gelben zeigt sie

die größte EMK, die jedoch bis zum Violetten nicht stark abnimmt. Die EMK steigt mit dem Quadrat der Beleuchtungsstärke. MINCHIN empfiehlt diese Zellen für astronomische Messungen, wofür sie unmittelbar am Fernrohr angebracht wird.

In den letzten Jahren haben elektrolytische Cu_2O-Zellen eine größere technische Verwertung gefunden. Die Rayphotozelle besteht aus einer oxydierten Kupferplatte, die sich mit einer Bleianode in einem Elektrolyten von Bleinitrat befindet. Eine noch größere Anwendung hat besonders in Amerika die Arcturus-Photolytic Cell (Fig. 8) gefunden, die sich dadurch von der Rayphotozelle unterscheidet, daß die Bleianode durch eine zweite Cu_2O-Elektrode ersetzt ist, wodurch das störende Dunkelpotential der Zelle von 0,5 V unter 0,1 V sinkt. Man war bemüht, den flüssigen Elektrolyten dieser Zellen, der sich allmählich durch Abscheidungsprodukte trübte, durch einen festen zu ersetzen, was auch durch Zusatz von Gelatine oder Agar-Agar gelang. Interessant ist auch die Anwendung eines feuchten Natriumchloridkristalles als fester Elektrolyt, so wie in Fig. 9 dargestellt.

Fig. 9.
Elektrolytische Arcturuszelle mit festem Elektrolyten.
1. Glaskolben; 2. Cu_2O-Platte; 3. Steinsalzkristall; 4. Drahtelektrode; 5. gesättigte NaCl-Lösung

Die physikalischen Daten der elektrolytischen Zelle werden wir im nächsten Kapitel kennenlernen. Hier begnügen wir uns mit dem Hinweis, daß diese Zellen fast vollständig durch die Halbleiterphotozellen (Sperrschichtphotozellen) verdrängt wurden, mit denen wir uns nunmehr beschäftigen wollen.

2. Halbleiterphotozellen (Sperrschichtzellen)

Die Entwicklung dieser Zelle fand ihren Ausgangspunkt in einer Beobachtung über das Auftreten einer selbständigen EMK beim Belichten eines Selenstabes, über die ADAMS und DAY (13) bereits 1876, also nur 3 Jahre nach der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit des Selens, berichten. Diese Arbeit wurde ausgeführt mit dem Ziel,

die unipolare Leitfähigkeit des Selens, über die Adams und Day bereits im Vorjahre berichtet hatten, genau zu untersuchen und die Frage zu klären, ob das Licht imstande wäre, einen elektrischen Strom im Selen zu erzeugen. Für die Versuche diente eine runde Stange aus amorphem Selen, 1 Zoll lang und $^1/_4$ Zoll dick, die an beiden Enden ringförmige Elektroden aus Platindraht trug, welche in die erwärmte Selenstange eingepreßt wurden. Diese Selenstange wurde in einer mit Sand gefüllten Eisenkugel auf etwa 200° erhitzt und anschließend langsam abgekühlt und so das amorphe Selen in die lichtempfindliche kristalline Modifikation umgewandelt. Die so hergestellte Selenzelle wurde zum Schutz in ein Glasröhrchen gesteckt und dieses mit Korkstopfen verschlossen. Obgleich sich in der Originalarbeit keine Abbildung befindet, können wir uns nach den dortigen Angaben das erste selbst stromliefernde Selenphotoelement, so wie in Fig. 10 dargestellt, rekonstruieren.

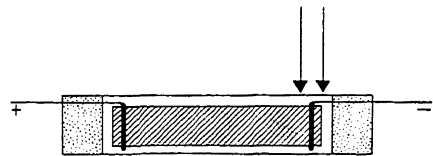



Fig. 10.
Erstes Selen-Photoelement von Adams und Day (1876)

Bei der Ausführung von Widerstandsmessungen an derartigen Selenzellen beobachteten Adams und Day beim Belichten eine Änderung des Galvanometerausschlages entsprechend einer Umkehr der Stromrichtung. Diese Beobachtung wurde von den Forschern sofort richtig als zusätzliche EMK gedeutet, erzeugt durch das auffallende Licht. Anschließend gelang auch der Beweis dieser Annahme durch den Nachweis einer EMK ohne äußere Stromquelle. Dieser Versuch wurde unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt und mit aller Deutlichkeit nachgewiesen, daß der beobachtete Strom durch das Licht erzeugt wird und trägheitslos mit der Belichtung einsetzt und aufhört. Die belichtete Elektrode wird ebenso wie bei den heutigen Selenphotoelementen negativ. Adams und Day führen das Auftreten der EMK auf eine durch das Licht verursachte zusätzliche Kristallisation zurück. Sie nehmen an, daß der Selenstab beim Kristallisationsprozeß nicht völlig gleichmäßig erwärmt wird, sondern daß sich die äußeren Partien schneller abkühlen als die inneren und daß daher unterschiedliche Kristallisation vorliegt. Da Licht, so fahren sie in ihren Folgerungen fort, die Kristallisation unterstützt, tritt hierdurch ein elektrischer Energiestrom von den durch Licht kristallisierten Selenstellen zu den nicht beeinflußten auf. Durch

diesen Kristallisationsvorgang erklären sie auch die Abnahme des Selenwiderstandes bei Belichtung, da die kristallisierte Selenmodifikation besser leitet. Dieser Erklärungsversuch erscheint jetzt ebenso originell wie falsch. Abgesehen hiervon sind jedoch die experimentellen Ergebnisse höchst beachtlich und verdienen eine volle Anerkennung, da aus kleinen Abweichungen in der Beobachtung von Galvanometerausschlägen ein völlig neuer Effekt, nämlich das Auftreten einer selbständigen EMK, erschlossen wurde.

Anscheinend ohne Kenntnis dieser Beobachtungen von ADAMS und DAY wurde der gleiche Effekt von CHARLES E. FRITTS 1884 in New York zum zweiten Male entdeckt, und zwar unter günstigeren Bedingungen hinsichtlich des Zellenaufbaues. Bereits 1883 beschreibt FRITTS (14) eine neue Form von Selenwiderstandszellen mit Längsfeldbeleuchtung nach Art der heutigen Sperrschichtzellen aus einer metallischen Trägerplatte mit einer darauf befindlichen dünnen Selenschicht, so daß das Licht durch eine Blattgoldschicht auf das Selen fällt. Während WERNER SIEMENS mit seinen Selendrahtzellen bei Beleuchtung mit Sonnenlicht max. eine Verringerung des Widerstandes um den 14,8fachen Betrag erzielte, erreichte FRITTS mit diesen Zellen eine 40fache Widerstandsänderung unter den gleichen Bedingungen. Aber nicht nur die Größe dieser Änderung ist beachtlich, sondern auch der niedere Widerstand dieser Zellen, der zwischen 500 und 5000 Ohm lag und auch noch wesentlich niedriger gemacht werden konnte, so berichtet FRITTS von einer Zelle mit nur 9 Ohm Widerstand. Bei so niederen Widerständen waren die nutzbaren Stromänderungen entsprechend groß und konnten unmittelbar für die Steuerung mechanischer Relais benutzt werden.

Wir haben bereits in der Einleitung gesehen, daß die Längsfeldbeleuchtung für die Beobachtung einer selbständigen EMK günstig ist. Es ist somit nicht weiter verwunderlich, daß FRITTS bereits 1884 über die Stromerzeugung seiner Zellen bei Belichtung in einer englischen Patentschrift 3249 berichtet und außerdem in dem selben Jahre WERNER SIEMENS einige Zellen zur Prüfung sendet. WERNER SIEMENS (15) hat hierüber in einem Sitzungsbericht der Preußischen Akademie der Wissenschaften von 1885 berichtet und bestätigt, daß diese Zellen bei Belichtung einen dauernden Strom erzeugen, der durch das Licht und nicht durch dunkle Wärmestrahlung erzeugt wird. In dem Bericht weist WERNER SIEMENS weiter nach, daß der Photostrom nahezu linear mit der Beleuchtungsstärke steigt und nicht durch einen Polarisationseffekt vorgetäuscht ist. Auch auf die An-

wendung der Zelle als Photometer für die Bestimmung wechselnder Tageshelligkeit weist SIEMENS hin. SIEMENS konnte somit die Angaben FRITTS vollauf bestätigen und in der ihm eigenen begeisterten Weise hierüber wie folgt berichten: „Wir haben es hier in der Tat mit einer ganz neuen physikalischen Erscheinung zu tun, die von größter wissenschaftlicher Tragweite ist — da uns hier zum ersten Male die direkte Umwandlung der Energie des Lichtes in elektrische Energie entgegentritt."

SIEMENS war die bereits 1877 von ADAMS und DAY gemachte gleichartige Entdeckung entgangen und auch ein Bericht von S. KALISCHER (16, 17) mit Angabe über die Wiederholung des von ADAMS und DAY beschriebenen Versuches.

Auch FRITTS war sich über die Bedeutung seiner neuartigen Selenzelle durchaus klar und veröffentlicht bereits 1885 (18) an verschiedenen Stellen ausführliche Berichte über Herstellung und Verwendung dieser Zellen, die auch die vorzügliche Eignung dieser Selenschichtzellen für Gleichrichterzwecke beweisen. So hat bereits FRITTS ein Stromverhältnis 1 : 200 für verschiedene Stromrichtungen beobachtet, ein Wert, der dem moderner Trockengleichrichter entspricht. Leider befinden sich in der Arbeit FRITT's keine genaueren Angaben über den Photostrom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke. Aus der Bemerkung, daß FRITTS mit diesen Zellen das Mondlicht gemessen hat, erhalten wir einen gewissen Anhalt über die Empfindlichkeit der Zellen, und ebenso aus der Angabe, daß er für Tageslichtmessungen Zeigerinstrumente anwandte. In dieser erstaunlich reichhaltigen Arbeit beweist bereits FRITTS die weitgehende Trägheitslosigkeit seiner Zellen durch Versuche mit einer rotierenden Lochscheibe, welche den auf die Zelle fallenden Lichtstrahl schnell unterbricht. Die hierdurch verursachten Änderungen des Photostromes ergaben in einem Telephon Töne, die der Lichtfrequenz entsprechen. Im Anschluß an diese Versuche weist bereits FRITTS auf die Ver-Verwendung dieser Zellen für die Übertragung von Musik und Sprache durch entsprechende Modulation des Lichtes hin, wobei die Zelle die Ströme für den Betrieb des Telephons liefert.

Überblicken wir zusammenfassend die Arbeiten FRITT's, so finden wir als wesentlichen Fortschritt die Wahl einer verbesserten Anordnung im Aufbau der Zelle, die Anwendung der Längsfeldbeleuchtung. Weiterhin ist es ein Verdienst von FRITTS, Methoden für die Erzielung eines niederen Zellenwiderstandes angegeben zu

haben, wonach die Selenschicht unter Druck bei höheren Tempera turen auf die Trägerschicht gebracht wird. Durch dieses Herstellungsverfahren erzielte er Selenschichten, die fest mit der Trägerplatte verbunden sind. Der Nachteil dieser Zelle ist die lose aufgepreßte Goldelektrode, welche die Schicht nicht gleichmäßig berührt und einen erheblichen Kontaktwiderstand darstellt, der den Photostrom verringert.

Man hätte erwarten dürfen, daß nach den verschiedenen interessanten Veröffentlichungen FRITT's und der Beachtung, welche WERNER SIEMENS diesen neuen Zellen gab, bereits damals ihre technische Verwertung begann. Dies traf aber keineswegs zu. Abgesehen von einer ausführlicheren Untersuchung W. ULJANINS (19) und einiger Messungen von A. RIGHI (20) über das Potential beim Belichten einer Selenplatte mit einer davor angeordneten isolierten Drahtelektrode, finden wir bis auf die 1928 einsetzenden neueren Arbeiten kaum Mitteilungen über diesen interessanten Halbleiterphotoeffekt.

ULJANIN wählte bei seinen Arbeiten eine etwas abgeänderte Zellenform, indem er die vordere lose aufgebrachte Goldschicht der FRITTS'schen Zelle durch eine lichtdurchlässige, auf Glas eingebrannte Platinschicht ersetzte. Außerdem verbesserte er den Kontakt dadurch, daß er die Selenschicht unmittelbar zwischen den platinierten Glasplatten schmolz und unter Druck erstarren ließ. Die Stromabnahme erfolgte so, wie aus Fig. 11 ersichtlich, von den beiden Platinelektroden P der Glasplatten G.

Fig. 11.
Selen-Photoelement von ULJANIN (1888).
G Glasplatte; P durchsichtige Platinschicht

In Übereinstimmung mit den früheren Angaben findet auch ULJANIN das trägheitslose Auftreten einer EMK beim Belichten der Zelle, wobei die belichtete Elektrode negativ wird. Werden beide Seiten gleichzeitig belichtet, so fließt im äußeren Stromkreis überhaupt kein Strom. Allerdings wiesen die Zellen ULJANIN's auch einen Nachteil gegenüber den Zellen von FRITTS auf, nämlich das Fehlen des innigen Kontaktes mit einer aufgerauhten Trägerplatte aus Kupfer oder Messing. Hierdurch wurden seine Zellen sehr hochohmig und zeigten dementsprechend nur kleine Photoströme, während eine EMK bis zu 0,12 Volt gemessen wurde. ULJANIN untersucht weiterhin die beste Temperungsmethode zur Überführung des

amorphen Selens in die lichtempfindliche kristalline Modifikation. Er weist nach, daß die von ADAMS und DAY angegebene Methode der Erhitzung im Sandbade zu ungenau ist und Zellen sehr verschiedener Eigenschaften liefert. Die besten Resultate erzielt ULJANIN mit der von SIEMENS angegebenen Methode der Erhitzung im Paraffinbad, welches durch einen Thermostaten auf genau 195^0 gehalten wurde und langsame Abkühlung. ULJANIN weist weiterhin mikroskopisch nach, daß lichtempfindliche Zellen auf ihrer Oberfläche feine Partien der kristallinen Selenform zeigen und die Stärke der Lichtempfindlichkeit von einem geeigneten Mischungsverhältnis beider Selenmodifikationen abhängt. Für kleinere Beleuchtungsstärken findet ULJANIN einen linearen Anstieg des Photostromes mit der Beleuchtungsstärke. Ergebnisse, die nach unserer jetzigen Erkenntnis vom äußeren Widerstand abhängen, der bei den Messungen ULJANIN's ziemlich hoch war und daher bereits ein Absinken des Photostromes bei verhältnismäßig kleinen Beleuchtungsstärken mit sich brachte. ULJANIN verdanken wir auch die ersten und genaueren Angaben über die spektrale Empfindlichkeit der Zellen durch Messungen im spektral zerlegten Licht. Er findet in Übereinstimmung mit jetzigen Messungen das Maximum der Empfindlichkeit im Orange und eine nach dem ultravioletten und ultraroten Grenzgebiet beiderseitig abnehmende Empfindlichkeit. Die Untersuchungen ULJANIN's tragen, verglichen mit den Arbeiten FRITTS, einen mehr akademischen Charakter und führten zu keinerlei technischer Verwertung. Es scheint vielmehr, daß die Arbeit ULJANIN's durch den Nachweis verschiedener Komplikationen in Herstellung und Anwendung nicht gerade ermutigend für eine praktische Verwertung dieser Zellen war.

In den nächsten vier Jahrzehnten werden nur vereinzelt Messungen über den Photoeffekt an Kristallen veröffentlicht, nichts aber über flächenhaft ausgebildete Zellen. Erst 1929 teilt R. L. HANSON (21) eine Untersuchung über die EMK beim Belichten von Selenzellen nach dem von ULJANIN gewählten Aufbau mit, ohne hierbei jedoch technische Verbesserungen zu machen, die für die Erzeugung stärkerer Photoströme geeignet wären. Wertvoll ist der Hinweis auf Zusammenhänge mit den inzwischen an Kristallen gemachten lichtelektrischen Beobachtungen, über die wir im nächsten Abschnitt berichten werden.

In dem 1928 erschienenen grundlegenden Buch GUDDEN's über „Lichtelektrische Erscheinungen" finden wir dementsprechend die vorstehend mitgeteilten Entdeckungen und verschiedene andere Messungen über das Auftreten einer EMK beim Belichten eines

Kristalles in einem Kapitel mit der Überschrift „Sonstige Erscheinungen mit vermutlich lichtelektrischer Grundlage" kurz zusammengefaßt. Wir entnehmen diesem Abschnitt folgende Äußerungen: „Hiernach scheint eine thermoelektrische Auffassung nicht ohne weiteres angängig, obwohl die betreffenden Stoffe durch ungewöhnlich hohe Thermokraft ausgezeichnet sind. — Daraus geht aber wohl kaum sicher hervor, daß die Erscheinung nicht auf Thermospannungen beruht, da die Temperaturverhältnisse bei der Belichtung ungeklärt sind. — Lichtelektrisch wird der Grundvorgang bei allen diesen Erscheinungen sein wegen gewisser Ähnlichkeit der spektralen Verteilung mit derjenigen der lichtelektrischen Leitung. Mehr aber läßt sich vorerst nicht sagen."

Die Ergebnisse der interessanten Messung von Adams und Day, von Fritts und von Uljanin, die bereits völlig eindeutig die photoelektrische Natur des Effektes ergeben hatten, waren somit völlig in Vergessenheit geraten, und es ist daher nicht verwunderlich, daß erst eine Wiederentdeckung dieser Photoelemente erforderlich wurde. Ausgangspunkt für diese Wiederentdeckung wurde jedoch nicht das Selen, sondern das Kupferoxydul.

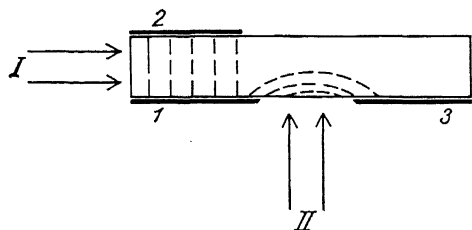



Fig. 12.
Cu_2O-Widerstandszelle von Pfund (1916)

A. H. Pfund (22) untersuchte in einer ausführlichen Arbeit bereits 1916 die Widerstandsänderung des Cu_2O unter dem Einfluß einer Strahlung. Wesentlich ist hierbei, daß Pfund nicht von natürlichen Cupritkristallen ausging, sondern von polykristallinen Cu_2O-Streifen, die er aus Kupferblechstreifen durch Oxydation im elektrischen Ofen bei etwa 900° erhielt. Die Oberfläche dieser Streifen besteht aus schwarzem CuO, welches abgeätzt wird, wodurch die prächtig rubinrot gefärbten Cu_2O-Kristalle bloßgelegt werden. Für seine Untersuchung benutzte Pfund die beiden in Fig. 12 dargestellten Zellen. Die Zelle bestand aus einer 1,2 mm starken, 5 mm breiten und 12 mm langen Cu_2O-Platte mit drei kathodisch aufgestäubten Goldelektroden. Wesentlich ist, daß Pfund stets eine Querfeldbeleuchtung anwandte, die für die Beobachtung einer selbständigen Photo-EMK ungünstig ist. Pfund konnte daher keinen selbständigen Photostrom nachweisen und beschränkte sich lediglich auf eine Bestimmung der licht-

elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes. Bei einer Beleuchtung der Schmalseite der Cu_2O-Platte mit der Lichtrichtung I und Stromanschluß an die vordere und rückseitige Elektrode 1 und 2, verlaufen die Stromlinien tiefer im Innern des Kristalles bei Beleuchtung II nach Stromanschluß an die beiden Vorderelektroden 1 und 3 dagegen mehr an der Oberfläche. Dementsprechend fand PFUND Unterschiede in der spektralen Empfindlichkeit der Widerstandsänderung. Bei I zeigte sich ein Maximum bei 630 mμ bei II lag das Maximum im grünen Spektralgebiet bei etwa 500 mμ. PFUND stellte damit die gleichen Unterschiede in der Farbempfindlichkeit fest, die wir späterhin auch bei Cu_2O-Hinterwand- und Vorderwand-Photoelementen kennenlernen werden. PFUND deutete diesen Unterschied durch die Filterwirkung der vorgelagerten Cu_2O-Schichten bei Fall I, übersieht aber, daß dann bei Beleuchtung II außer dem Maximum im Grünen auch das rote Maximum vorhanden sein müßte. Wir werden späterhin als Gründe für diesen Unterschied chemische Unterschiede der photoelektrisch wirksamen Zentren kennenlernen.

Die Arbeiten PFUND's sind nicht nur durch die Untersuchung einer neuen Substanz, des Cu_2O, wertvoll, sondern auch rein methodisch hinsichtlich der Aufbringung der Elektroden. Bei FRITTS haben wir aufgepreßte Blattgoldelektroden, bei RIGHI Drahtelektroden, bei ULJANIN finden wir bereits angeschmolzene platinierte Glaselektroden und bei PFUND erstmalig Goldelektroden, die nach neueren Verfahren der Kathodenzerstäubung aufgebracht sind. Wir werden noch sehen, daß dieses Verfahren allen früheren Verfahren wesentlich überlegen ist und bei der technischen Herstellung der Sperrschichtphotozellen ausschließlich benutzt wird.

Nach diesen wesentlichen Vorarbeiten PFUND's war nur noch ein einziger Schritt erforderlich, um auch an flächenartigen Cu_2O-Zellen ein Photo-EMK nachzuweisen. Hierzu ist es nur erforderlich, die in Fig. 12 dargestellte Zelle so abzuändern, daß die vordere Goldelektrode lichtdurchlässig wird und das Licht auf diese Elektrode fällt. Ein derartiges Cu_2O-Photoelement entsprechend Fig. 5 wurde von B. LANGE (23) beschrieben. Ausgehend von thermoelektrischen Messungen an Tellur, Cuprit und anderen Mineralien beobachtete B. LANGE bereits 1928 Störausschläge an einem für die Messung der Thermoströme benutzten Spiegelgalvanometer, die sich auf eine Einwirkung des Lichtes zurückführen ließen. Durch Schwärzung der lichtempfindlichen Oberfläche konnte der Nachweis erbracht

werden, daß nicht die durch das Licht verursachte Erwärmung den Effekt verursacht, da die berußte Oberfläche beim Belichten überhaupt keinen Strom ergab. Auch durch eine Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit und den oszillographischen Nachweis einer weitgehenden Trägheitslosigkeit konnte der Nachweis eines primären photoelektrischen Effektes erbracht werden. Wären die Beobachtungen LANGE's auf Mineralien beschränkt geblieben, so hätten dieselben lediglich ein akademisches Interesse behalten, ebenso wie die bereits damals vorliegenden Untersuchungen an Bleisulfid und Molybdänit. Eine auf benachbartem Gebiet der Elektrotechnik gemachte Entdeckung, die Entwicklung von Cu_2O-Trockengleichrichtern, förderte die Arbeiten jedoch entscheidend.

Wir haben bereits erwähnt, daß PFUND (22) bei seinen Untersuchungen von Kupferblech ausgegangen war, welches er im elektrischen Ofen durch Einwirkung des Luftsauerstoffes oxydierte. Entsprechend stellten sich L. O. GRONDAHL und P. H. GEIGER (24) die Aufgabe, eine lichtelektrische Widerstandszelle herzustellen, die Ströme liefert, welche für die Betätigung mechanischer Relais ausreichen. Sie gingen für diese Zwecke, so wie seinerzeit PFUND, von einem Kupferblechstreifen aus, oxydierten denselben jedoch nur etwa halb, so daß sich auf dem 0,5 mm starken Mutterkupfer beiderseits ein dünner Cu_2O-Überzug mit einer äußeren Schicht von schwarzem CuO befand, der abgeschliffen wurde. Einseitig wurde die Cu_2O-Schicht völlig entfernt und das Mutterkupfer unmittelbar als eine der Elektroden benutzt, während als zweite Abnahmeelektrode eine Bleischeibe auf das Cu_2O aufgepreßt wurde. GRONDAHL und GEIGER hatten gehofft, daß bei Beleuchtung dieser Anordnung eine besonders starke Widerstandsänderung erfolgt, da die Cu_2O-Schicht dünn ist und vom Licht völlig durchdrungen wird. Ihre Erwartungen wurden jedoch völlig enttäuscht. Sie machten hierbei jedoch eine andere Beobachtung, die der unipolaren Leitfähigkeit ihres Systems. Sie fanden, daß der Widerstand des Systems viel geringer ist, wenn der Strom vom Mutterkupfer zum Oxydul fließt als umgekehrt. GRONDAHL und GEIGER verfolgten diese Nebenbeobachtung weiter und entwickelten somit ausgehend von der Suche nach einem wirksamen Photowiderstand den Cu_2O-Trockengleichrichter, der in wenigen Jahren eine millionenfache Verbreitung über die ganze Erde fand. Ausgehend von Kupferplatten mit aufgewachsenem Oxydul und einer vorderen teilweise lichtdurchlässigen Metallelektrode gelang es B. LANGE (23), Photoelemente herzustellen, die im Sonnenlicht Ströme von einigen

Milliampere gaben und die durch ihren einfachen Aufbau und ihre Haltbarkeit für technische Zwecke brauchbar waren und Ausgangspunkt zahlreicher wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen wurden.

GRONDAHL und GEIGER gaben bereits in einer 1927 veröffentlichten Arbeit die Beobachtung einer kleinen EMK bei der Beleuchtung der Randpartien eines Cu_2O - Gleichrichters bekannt und in einer 1928 veröffentlichten britischen Patentschrift 277610 beschrieben sie ein Photoelement (Fig. 13), welches aus einer Kupferplatte mit aufgewachsenem Oxydul und einer aufgepreßten Drahtspirale für die Stromabnahme besteht. Bei dieser Zelle fehlt noch die flächenhaft ausgebildete lichtdurchlässige Vorderelektrode, die allerdings einen wesentlich höheren Wirkungsgrad ergibt, da bei dieser Anordnung die an jeder Stelle der Oberfläche ausgelösten Photoelektronen eine Ableitung durch die vordere Metallhaut finden, während bei der Anordnung von GRONDAHL und GEIGER nur die in der Nähe der Spirale ausgelösten Elektronen meßbar werden. Außerdem ist der Kontaktwiderstand der angepreßten Spirale ein viel größerer, als der einer kathodisch aufgestäubten oder durch chemische Reduktion gebildeten Vorderelektrode. Diese Umstände bewirkten es, daß in Amerika die elektrolytischen Cu_2O-Zellen Einführung fanden, während über eine technische Anwendung der Gleichrichterzellen mit aufgepreßter Drahtelektrode nichts bekannt wurde.

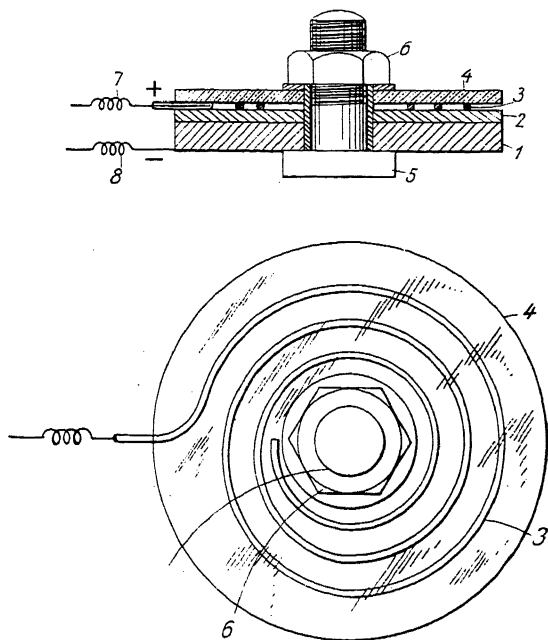



Fig. 13.
Cu_2O-Zelle von GRONDAHL und GEIGER.
1. Mutterkupfer; 2. Cu_2O; 3. Drahtspirale; 4. Glasplatte; 5 und 6 Verschraubung; 7 und 8 Elektroden

Während B. LANGE und auch GRONDAHL und GEIGER bei experimentellen Untersuchungen anderer physikalischer Probleme durch die Auswertung von Nebenbeobachtungen die Entdeckung der Cu_2O-Photoelemente machten, gelangte W. SCHOTTKY (25) auf Grund rein theoretischer Erwägungen über das unipolare Verhalten von Trockengleichrichtern ebenfalls zur Beobachtung des primären Photoeffektes an diesem System. Gemeinsam mit F. WAIBEL und anderen Mitarbeitern erfolgt im Siemenskonzern seit 1928 eine genaue Erforschung dieser Systeme, insbesondere über den Entstehungsort der Photoelektronen und die Quantenausbeute. SCHOTTKY stellte etwa folgende Überlegung an: Wenn man in Analogie mit dem bekannten äußeren Photoeffekt an Alkaliphotozellen damit rechnen darf, daß auch an der Grenze zweier fester Leiter ein Photoeffekt auftritt, so wird man diesen Effekt nur dann beobachten und ausnutzen können, wenn die Photoelektronen beim Durchdringen der Grenzschicht einen besonderen, auf eine sehr dünne Grenzschicht beschränkten Sperrschichtwiderstand, durchlaufen haben. Andernfalls wird der Effekt wegen inneren Kurzschlusses unbeobachtbar bleiben. Allen weiteren Arbeiten dieses Forscherkreises wurde daher die Sperrschichthypothese zugrunde gelegt, die sich für viele Betrachtungen als sehr fruchtbar erwies und zur Entwicklung der Kupferoxydul-Vorderwandzelle (26) führte, bei welcher die Elektronen in der obersten Schicht des Cu_2O ausgelöst werden und ebenso wie bei den Selenphotoelementen zur lichtdurchlässigen Vorderelektrode fließen, während die Elektronen bei den vorher erwähnten Cu_2O-Gleichrichterzellen an der Grenzfläche zwischen Mutterkupfer und aufgewachsenem Oxydul entstehen. Als besondere Leistung der Experimentierkunst ist der von F. WAIBEL (27) spektralanalytisch erbrachte Nachweis der materiellen Natur dieser Sperrschicht und die Bestimmung ihrer Dicke zu etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm zu betrachten. Auf Grund dieser Sperrschichthypothese und des experimentellen Nachweises einer aktivierten Oberflächenschicht hat man Selen und Kupferoxydul-Photoelemente vielfach als Sperrschichtphotozellen bezeichnet. Inwieweit die sperrende Wirkung dieser hochisolierenden Oberflächenschicht wirklich für das Zustandekommen der EMK erforderlich ist, werden wir späterhin (S. 35f.) ausführlicher behandeln.

Die vorstehend beschriebene, an verschiedenen Stellen erfolgte unabhängige Entwicklung der Cu_2O-Photoelemente bot gegenüber den älteren Arbeiten von ADAMS und DAY, von FRITTS und von ULJANIN insofern etwas Neues, als hierdurch der Effekt einer selbständigen

Photo-EMK an einem neuartigen Halbleitersystem in flächenhafter Ausbildung bekannt wurde. Bei den vollständig in Vergessenheit geratenen älteren Arbeiten ist es jedoch auch weiter nicht verwunderlich, daß auch eine Wiederentdeckung der Selenphotoelemente erforderlich wurde. Eine Beschreibung derartiger Selenphotoelemente gibt B. LANGE in einem Demonstrationsvortrag bereits Ende 1930 und einer anschließenden Publikation in den Mineralogischen und Petrographischen Mitteilungen 41 (1931), 435—452. Auch hier erwies sich ebenso wie bei der Cu_2O-Zelle die Selentrockengleichrichterplatte als geeignetes Ausgangsmaterial, worauf bereits E. MERRIT (28) hinwies. Eine unabhängige Beschreibung der Selenphotoelemente erfolgte weiterhin durch L. BERGMANN (29).

Der hier mitgeteilten Entwicklung, dokumentiert durch literarische Veröffentlichungen, parallel läuft die technische Entwicklung der Zellen, über die nur wenig veröffentlicht wurde, da dieselbe ihren Niederschlag in Patentanmeldungen gefunden hat, die teilweise überhaupt noch nicht veröffentlicht sind. Besonderer Erwähnung bedarf eine inzwischen veröffentlichte Patentanmeldung von E. FALKENTHAL vom 6. 8. 1930/21 gF 1536 (29), deren wesentlichster Inhalt verschiedene technische Verfahren zur rationellen Herstellung von Selenphotoelementen betrifft unter inniger Verbindung aller Schichten, so daß niederohmige Zellen erzielt werden, die ohne Hilfsbatterien für technische Zwecke ausreichende Ströme liefern. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, flächenhafte Photoelemente mit anderen Halbleitern herzustellen, deren Photoeffekt an natürlichen Kristallen bekannt war, wie Bleisulfid und Molybdänit. Trotzdem sind Systeme mit höherem photoelektrischen Wirkungsgrad als beim Kupferoxydul und insbesondere beim Selen bisher nicht bekanntgeworden. Ähnlich wie bei den Alkalizellen war man auch bemüht, durch Aktivierung der lichtempfindlichen Grenzschicht (R. ROTHER und H. BOHMKE) (30) einen höheren Wirkungsgrad zu erzielen. Ein noch größeres technisches Interesse als der Zellenherstellung hat man jedoch ihrer Anwendung entgegengebracht, worüber wir in Teil II ausführlicher berichten werden.

3. Kristallphotoelemente

Der Unterschied zwischen den polykristallinen Halbleiterphotoelementen und den sogenannten Kristallphotozellen ist ein rein äußerlicher, da zwischen den physikalischen Eigenschaften des reinen Kristalles und den zumeist künstlich hergestellten kristallinen Gebilden nur ein gradueller und kein prinzipieller Unterschied besteht.

C. ENGELHARD (31) konnte für Cu_2O experimentell nachweisen, daß große Einkristalle und kristalline Stücke überhaupt den gleichen Mechanismus der lichtelektrischen Leitung haben. Rein äußerlich betrachtet bezeichnet man Zellen mit größeren flächenartigen Elektroden als Halbleiterphotozellen und beschränkt die Bezeichnung Kristallphotozellen auf Zellen mit wohlausgebildetem kristallartigem Halbleiter. Das in Fig. 10 dargestellte erste Selenphotoelement von ADAMS und DAY würde man demnach nicht mehr als Kristallphotoelement bezeichnen, da es rein äußerlich keine Kristallstruktur aufweist. Physikalisch betrachtet weist es jedoch den gleichen Effekt auf wie die nunmehr zu beschreibenden Kristallphotoelemente.

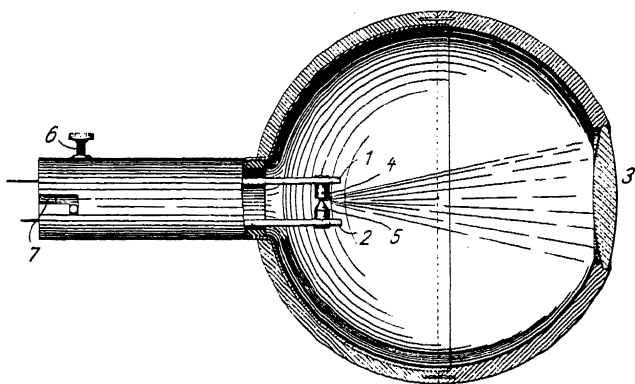



Fig. 14.
Tejometer. Erste Kristallphotozelle von BOSE (1901)

Die ersten Beobachtungen an Galéne (Bleisulfid), Tellur und anderen Detektormineralien wurden im fernen Osten in Kalkutta von JAGADIS CHUNDER BOSE (32) gemacht und in einem USA-Patent 755840 aus dem Jahre 1901 beschrieben. Der indische Physiker war sich über die Anwendungsmöglichkeit dieser Entdeckung durchaus klar und vergleicht daher seinen Lichtdetektor mit einem künstlichen Auge und gibt daher zur Unterstützung dieses Vergleiches seinem in Fig. 14 dargestellten Ausführungsbeispiel der Patentschrift die äußere Form eines Auges, bei dem das Licht durch die Linse *3* auf der Kontaktstelle von Kristall *4* und Gegenelektrode *5* konzentriert wird. Durch einen hebelartig ausgebildeten Kristallhalter *1* und eine Einstellschraube *6* läßt sich ähnlich wie bei einem gewöhnlichen Detektor der günstigste Kontaktdruck einstellen. BOSE macht auch bereits den Vorschlag, die Detektorkugel mit einem Flüssigkeitsfilter zu füllen,

so daß sein künstliches Auge die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges erhält. Erfindungs- und phantasiereich nannte BOSE seinen Lichtdetektor „Tejometer“, abgeleitet aus dem Sanscrit von tej = Strahlung.

Diese „künstlichen Augen“ fanden jedoch ebensowenig Anwendung, wie seinerzeit die Zellen FRITTS. Durch die etwas schwer zugängliche Veröffentlichung BOSE's bedurfte es vielmehr ebenfalls einer Wiederentdeckung des Kristallphotoeffektes, die 1917 durch COBLENTZ (33) erfolgte, der mit verschiedenen Mitarbeitern die Lichtempfindlichkeit von Molybdänit, Silbersulfid, Proustit, Pyrargerit und anderen Substanzen beschreibt und insbesondere die des Molybdänsulfides näher untersucht und Anwendungen der Kristallzellen für Strahlungsmessungen vorschlägt. Unabhängig von COBLENTZ beschrieb auch D. S. STEINBERG (34) „Lichtelektrische Erscheinungen und unipolares Leitvermögen in Molybdänitkristallen“. STEINBERG bestimmt die EMK in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und findet den für alle Kristallphotozellen typischen linearen Anstieg bei kleinen Beleuchtungsstärken, der sich bei größeren jedoch einem Grenzwert nähert, der bei Molybdänit unter 0,4 V liegt. STEINBERG und COBLENTZ finden ein ausgeprägtes Maximum der Empfindlichkeit im Ultrarot bei etwa 1 μ. Weiterhin untersucht STEINBERG das unipolare Leitvermögen der Kristalle und findet, daß der Photostrom in der Sperrrichtung fließt.

Fig. 15. Lichtdetektor. Nach B. LANGE (1931)

Weiterhin beschreiben H. H. SHELDON (35) und P. H. GEIGER (36) das Auftreten der Photo-EMK bei natürlichem Argentit (Ag_2S). Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit liegt auch hier im Ultraroten bei etwa 1 μ. Der beleuchtete Kontaktteil wird jeweils negativ, während symmetrische Beleuchtung der Kristallmitte keine äußere EMK ergibt. Die elektromotorische Kraft von Seleneinkristallen wurde von R. M. HOLMES und N. L. WALBRIDGE (37) untersucht, und zwar wurde hierfür auf den Einkristall eine lichtdurchlässige Platinschicht durch Kathodenzerstäubung aufgebracht und so eine Selenkristallphotozelle in Miniaturausgabe hergestellt.

B. LANGE (38) beschreibt 1931 den in Fig. 15 dargestellten Lichtdetektor. In einem Schutzröhrchen aus Glas befindet sich in dem

Metallnäpfchen, mit Woodmetall eingeschmolzen, der lichtempfindliche Kristall. Durch den Tragbügel wird ein möglichst feiner Haardraht so gespannt, daß er den Kristall nur punktweise berührt. Durch eine kurzzeitige Funkenentladung eines kleinen Induktoriums gelingt es, diese Berührungsstelle fest mit dem Kristall zu verschweißen, wodurch nicht nur die Konstanz, sondern durch Verringerung des Übergangswiderstandes auch der Photostrom erhöht wird. Genauer untersucht B. LANGE die spektrale Empfindlichkeit eines derartigen Lichtdektors mit Bleisulfid (französisches Galéne) und findet hierfür eine weit ins Ultrarot verschobene Grenzwellenlänge von 4,5 μ mit einem Maximum der Lichtempfindlichkeit bei 1,1 μ.

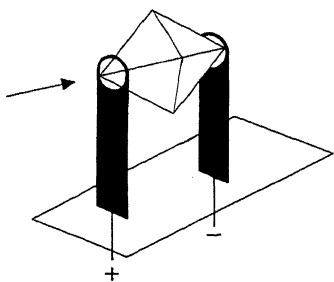



Fig. 16.
Cu_2O-Kristallphotozelle.
DEMBER (1931)

Mit der Untersuchung gut ausgebildeter natürlich vorkommender Cupriteinkristalle (Fig. 16) beschäftigt sich H. DEMBER (39) in einer Reihe verschiedener Untersuchungen über Cuprit, Proustit und Zinkblende (40). R. ROBERTSON (41) und Mitarbeiter weisen auch am Diamant das Auftreten einer selbständigen EMK beim Belichten nach und ST. PELZ (51) an einem durch Röntgenstrahlen gelb verfärbten NaCl- und KCl-Kristall.

An den wohlausgebildeten Cupritkristallen untersucht DEMBER die Photo-EMK in Abhängigkeit von der beleuchteten Stelle und weist nach, daß für das Zustandekommen der Photo-EMK eine Beleuchtung der Kontaktfläche überhaupt nicht erforderlich ist, sondern daß der Photostrom durch die Lichtabsorption im Kristall selbst erzeugt wird, auch dann, wenn die Elektrode isoliert vom Kristall angebracht ist (42). Diese Feststellung ist von besonderer Bedeutung, da sie durch die von SCHOTTKY aufgestellte Sperrschichthypothese nicht mehr erklärt werden kann und somit zur Aufstellung neuer Theorien über die Entstehung der Photoelektronen in Halbleiterphotozellen führte.

4. Rückblick auf die historische Entwicklung

Das Interesse an Photoelementen war von vornherein nicht nur ein akademisches. Besonders durch die Arbeiten FRITTS war ein allgemeines technisches Interesse hinsichtlich der Anwendung der Photoelemente als lichtmessendes und unbeeinflußbar urteilendes

Instrument vorhanden. Vieles, was man nur nach dem Ansehen zu werten pflegte, kann durch die einfache Verbindung eines Photoelementes mit einem elektrischen Meßinstrument in bequemer Weise zahlenmäßig bestimmt werden. Aber nicht nur aus technischen Gründen dürfen Photoelemente ein allgemeines Interesse beanspruchen, vielleicht sind sie der nicht kleinen Gemeinde derer, die dem Spiel der Naturerscheinungen nachzuspüren Vergnügen finden, aus einem anderen Grunde noch interessanter. Es handelt sich nämlich nicht, wie seinerzeit etwa bei der Glühlampe oder dem Telephon, um die Anwendung prinzipiell bekannter Naturgesetze für technische Zwecke, sondern um einen auch heute noch unvollkommen erforschten und erklärten physikalischen Vorgang.

Rückschauend erscheint uns nunmehr der Weg vom ersten elektrolytischen Photoelement BECQUEREL's über die photoelektromotorische Selenzelle von ADAMS und DAY bis zu den heutigen technischen Sperrschichtphotozellen nicht sehr weit, und jeder Schritt in der Entwicklungsgeschichte einfach und naheliegend. Nicht so einfach stellten sich die Verhältnisse dem einzelnen Forscher dar, der in Unkenntnis der sehr zerstreut und durch alte Patentschriften schwer zugänglichen Literatur alle Entwicklungsstufen selbst durchmachen mußte. Um nur einen einzigen Schritt in wirklichem Neuland zu machen, mußten lange Wege auf bereits entdeckten Gebieten zurückgelegt werden, weil auch hier eine Orientierung durch mangelnde oder unzureichende Angaben erschwert wurde. Charakteristisch sind daher die vielen parallellaufenden Wiederentdeckungen und Erfindungen, so daß es fast als ein Naturprinzip erscheint, stets mehrere Kristallisationszentren neuer Ideen zu bilden, um hierdurch eine gewisse Sicherheit für ihre Entdeckung zu geben. Aber auch aus einem weiteren Grunde scheint uns die naturgegebene Häufung parallellaufender Entdeckungen wichtig, nämlich für die Beobachtung des gleichen Effektes unter den verschiedensten Gesichtswinkeln. Erst hierdurch erhalten wir einen panoramaartigen Überblick, welcher die Zusammengehörigkeit äußerlich verschiedener Gebiete erkennen läßt. Becquereleffekt, Sperrschicht- und Kristallphotoeffekt, äußerlich sehr verschieden, erscheinen uns bei dieser Betrachtung als durchaus zusammengehörig. Das Aufdecken innerer Zusammenhänge und die Darstellung einer Gebietsübersicht ist hier ebenso wichtig wie die Erforschung weiterer Einzelheiten und wir werden dem die größte Anerkennung zollen müssen, der uns noch tiefere Zusammenhänge im interessanten Spiel der Natur zwischen Licht und Elektrizität nachweist.

2. Kapitel

Die verschiedenen Theorien über den Halbleiterphotoeffekt

Nachdem wir in den beiden vorangehenden Abschnitten die photoelektrischen Grunderscheinungen und die Entwicklungsgeschichte der Photoelemente kennengelernt haben, kommen wir nunmehr zum Hauptteil des Buches, zur Behandlung des Halbleiterphotoeffektes und zur Darstellung der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Halbleiterphotozellen. Zuvor wollen wir jedoch in diesem Kapitel die verschiedenen Theorien über den Halbleiterphotoeffekt kennenlernen, um im nächsten Kapitel prüfen zu können, wieweit die physikalischen Eigenschaften durch die theoretischen Vorstellungen erklärt sind. Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der Photoelemente ist ihre Halbleitereigenschaft. Wir beginnen daher mit der Frage nach den speziellen Eigenschaften der Halbleiter.

1. Halbleitereigenschaften

Gitterstörstellen und ihre Konstitution

Ebenso wie der Maschinenbauer die Eigenschaften seines Werkstoffes, des Stahles, bestens kennen muß, ebenso wichtig sind für das Verständnis und die Weiterentwicklung des Halbleiterphotoelementes die Eigenschaften des Halbleiters. Nur eine gute Beherrschung der Materialeigenschaften kann zu ihrer erfolgreichen Anwendung führen. Bei einem Versuch, diese wichtige Frage nach den Eigenschaften der Halbleiter zu beantworten, kommen wir jedoch in Schwierigkeiten. Wir müssen nämlich feststellen, daß es eigentlich überhaupt keine Halbleiter mit fest definierten Eigenschaften gibt. Bestens bekannt sind die Eigenschaften der metallischen Leiter, wesentlich weniger bereits die der Isolatoren und am unzureichendsten die der Halbleiter. Bereits die Abgrenzung der Halbleiter gegen Isolatoren ist völlig willkürlich, so daß wir Stoffe mit einem Widerstand über 10^{10} Ohm/cm^3 als Isolatoren bezeichnen. Fast alle Stoffe, die bei Zimmertemperatur gut isolieren, zeigen jedoch bei höheren Temperaturen eine beträchtliche Leitfähigkeit, so daß unser willkürlich festgelegter Wert über die Grenze von Halbleiter und Isolator außerdem noch temperaturabhängig ist.

Die Elektrizitätsleitung in Halbleitern kann auf zwei völlig verschiedene Arten erfolgen, einmal durch Ionenbewegung; wir sprechen von einer elektrolytischen Leitung, oder auch wie bei

Metallen durch Elektronenbewegung. Schließlich ist auch eine gemischte Leitung durch Ionen und Elektronen möglich. Da die Ionenleitung mit einem Materietransport verbunden ist, wird sie durch Zersetzungen und Abscheidungen an den Elektroden entsprechend dem FARADAY'schen Gesetz erkenntlich. Weiterhin sind für Ionenleitung charakteristisch negativer Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit und fehlender Halleffekt. In vielen Fällen ist allerdings eine klare Entscheidung darüber, welche Leitung vorliegt, insbesondere bei gemischter Leitung, schwierig und auch heute noch strittig. Bei Halbleiterphotozellen interessiert uns jedoch nur die elektronische Halbleitung, die ohne Zersetzungserscheinungen erfolgt und die einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzt. Wir wollen daher unsere Betrachtungen über Halbleiter von vornherein nur auf dieses Teilgebiet beschränken.

Besonders aus den Arbeiten GUDDEN's (43 u. 44) und seiner Mitarbeiter geht hervor, daß die Elektronenleitung der kristallisierten Halbleiter keine Materialeigenschaft ist, sondern von den Fehl- und Störstellen des Kristallgitters abhängt. Dieselben Kristalle mit völlig regelmäßigem idealen Gitteraufbau sind hochisolierend und je nach Anzahl der Fehl- und Störstellen finden wir völlig verschiedene Leitfähigkeit. Am Beispiel des Kupferoxyduls weist z. B. E. ENGELHARD nach, daß je nach der thermischen Behandlung Unterschiede der Leitfähigkeit um mehr als 3 Zehnerpotenzen erzielt werden, ohne daß eine chemische Änderung der Substanz nachweisbar ist. Hierdurch werden alle Untersuchungen an Halbleitern mit Elektronenleitung sehr erschwert, da dasselbe Material je nach der Vorbehandlung und etwaigen Verunreinigungen in „homöopatischen Dosen" völlig verschiedene Eigenschaften aufweist. Da auch die photoelektrischen Eigenschaften von diesen Fehl- und Störstellen des Gitters abhängen, kann in gleicher Weise dasselbe Material je nach der thermischen Vorbehandlung einen starken oder auch überhaupt keinen Photoeffekt zeigen. Dies muß bei allen Angaben über die photoelektrischen Eigenschaften von Halbleitern stets berücksichtigt werden, da man andernfalls völlig widersprechende Ergebnisse erhält. Die Zahl der freien Elektronen eines Halbleiters, die Elektronenablösearbeit, die spektrale Empfindlichkeit und selbst die Richtung der Photoelektronen im Halbleiter sind keine Materialkonstanten, sondern je nach der Vorgeschichte des Materials sehr verschieden. Nur durch Häufung von Messungen an gleichem Material und durch sorgfältiges Studium der Herstellungsbedingungen gelingt es hier, Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Erfreulicherweise hat man mit diesen mühsamen Arbeiten bereits begonnen, so daß wir zumindest von einigen Substanzen genauere Kenntnis erhalten haben. Hier ist an erster Stelle das Kupferoxydul zu nennen, welches in hoher Reinheit durch Oxydation bei etwa 1000° aus reinem Kupfer in kristalliner Form herstellbar ist. Geht man hierbei von Kupfereinkristallen aus, so kann man dieselben nach diesem Verfahren in Cu_2O-Einkristalle überführen und so Kristalle mit mehr als 1 cm Kantenlänge herstellen, die sich röntgenographisch als vollkommen einheitlich erweisen. Man würde erwarten, daß zumindest bei derart reinen Kristallen thermische und photoelektrische Leitfähigkeit definierte Werte besitzen. Dies trifft jedoch nicht zu. Wir haben bereits am Schluß des vorigen Kapitels erfahren, daß DEMBER (39) die Photo-EMK natürlich vorkommender und auch künstlicher Kristalle gemessen hat. Wie er feststellte, zeigten natürliche Cupritkristalle von Tsumeb den größten Effekt, während künstliche Kristalle zum Teil ganz unempfindlich waren; außerdem ist bei getrübten polykristallinen Kristallen auch die Stromrichtung umgekehrt, d. h. die Elektronen fließen entgegen der Richtung des auffallenden Lichtes. Eine ähnlich große Verschiedenheit in der Leitfähigkeit fand E. ENGELHARD (31) je nach der thermischen Vorbehandlung bei künstlichen Cu_2O-Kristallen. Erfreulicherweise zeigten jedoch Einkristalle die gleiche Gesetzmäßigkeit wie polykristallines Cu_2O, so daß die Untersuchungen mit diesem leichter herstellbaren Material durchführbar waren. Wie F. WAIBEL (45) nachgewiesen hat, ist der Sauerstoffpartialdruck bei der Temperung von ausschlaggebender Bedeutung. Temperung im Vakuum ergibt Kristalle extrem niederer Leitfähigkeit, Temperung in Gegenwart von Sauerstoff ergibt Material, dessen Leitvermögen um 6 Zehnerpotenzen größer sein kann. Um die Einflüsse des Sauerstoffes beim Tempern zu erklären, muß man die chemischen Vorgänge berücksichtigen. Kupfer bildet nämlich mit Sauerstoff zwei verschiedene Oxydationsstufen, das Kupferoxydul Cu_2O und das Kupferoxyd CuO. Bei Temperaturen über 1000° ist das Gleichgewicht fast vollständig nach der Seite des Oxyduls verschoben, bei tieferen Temperaturen bildet sich mehr Oxyd. Um oxydfreie Kristalle zu erhalten, muß man daher bei hohen Temperaturen tempern und rasch abkühlen, um so die Einstellung eines neuen Gleichgewichtes bei langsamer Abkühlung zu vermeiden. Beim nachträglichen Tempern des Oxyduls im Sauerstoff bildet sich je nach der Temperatur CuO im Oxydul, während durch Temperung im Vakuum CuO unter O_2-Abgabe in Cu_2O zurückverwandelt wird.

Die Fehlstellen im Cu_2O-Gitter bilden sich demnach unmittelbar aus den Gitterbausteinen durch Übergang in eine andere Wertigkeitsstufe. Nachweis dieser Gitterstörstellen ist daher rein chemisch äußerst schwierig, da die Störstellen nicht aus Fremdatomen bestehen, die z. B. mit empfindlichen spektralanalytischen Methoden in überaus kleinen Mengen nachweisbar sind, sondern es besteht nur die Möglichkeit, aus einer Änderung des stöchiometrischen Mengenverhältnisses von Kupfer und Sauerstoff die Anwesenheit von CuO zu errechnen. Berücksichtigt man weiterhin, daß sich noch eine Störstelle auf 10^7 normale Gitteratome in der Leitfähigkeit bemerkbar macht, so erscheint es aussichtslos, chemische Methoden für die Bestimmung von Gitterstörstellen anzuwenden. Hinzu kommt noch, daß der beim Temperungsvorgang abgespaltene Sauerstoff im Gitter verbleiben kann, so daß der Kristall mit thermisch erzeugten Störstellen auch stöchiometrisch genau das gleiche Atomverhältnis aufweist, wie ein hochisolierender Kristall mit idealem Gitter. L. Dubar (46) gelingt trotzdem auf chemischem Wege der Nachweis, daß bei gut leitendem Cu_2O die Anwesenheit geringerer CuO-Mengen wahrscheinlich ist. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch B. Lange (47) (vgl. S. 103) auf Grund optischer Messungen über die Grenzwellenlänge des Photoeffektes im Cu_2O nach einer Beziehung zwischen Grenzwellenlänge und Molekulargewicht.

Wir finden somit, daß die thermische und photoelektrische Leitfähigkeit des Cu_2O durch Gitterstörstellen verursacht wird und daß dieselben vermutlich aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und O'' bestehen. Führt man diesen Gitterstörstellen eine bestimmte Energie, z. B. Wärme oder Licht zu, so erfolgt an den Störstellen eine Elektronenabspaltung, die sich durch erhöhte Leitfähigkeit bemerkbar macht, oder auch bei geeignetem Zellenaufbau als selbständiger Photostrom. Da wir hier im Gegensatz zu den Metallen eine vergleichsweise sehr geringe Elektronenkonzentration haben, läßt sich dieselbe nach der Elektronentheorie von van't Hoff und Königsberger in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Die Anzahl n der bei der Temperatur T vorhandenen freien Elektronen pro cm^3 ist hiernach

$$n = n_0 \, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} ,$$

worin n_0 die Anzahl der überhaupt ablösbaren Elektronen ist, ε die Elektronenablösearbeit und k die Boltzmann'sche Konstante. Die Anzahl n_0 der überhaupt ablösbaren Elektronen entspricht somit der Anzahl der Gitterstörstellen, die zu einer Elektronenemission fähig

sind. Bei tieferen Temperaturen, wie z. B. in flüssiger Luft, nimmt entsprechend vorstehender Beziehung die Leitfähigkeit in Halbleitern exponentiell ab. Die Halbleiter werden zu Isolatoren und umgekehrt werden Kristalle, die bei Zimmertemperatur noch isolieren, bei hohen Temperaturen leitend. Obige Gleichung läßt sich etwas umformen und an Stelle der Anzahl der freien Elektronen der Widerstand R einführen, für den wir dann erhalten:

$$\ln R = \frac{\varepsilon}{k\,T} - \ln n_0 .$$

Trägt man danach $\ln R$ als Ordinate und I/T als Abszisse auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigungsmaß sich die Elektronen-Ablösearbeit ε berechnen läßt.

Derartige Messungen hat ENGELHARD (31) an einer großen Zahl verschieden behandelter Cu_2O-Proben durchgeführt. ENGELHARD bestimmt z. B. bei einer im Vakuum geglühten Probe die Anzahl der elektronenabgabefähigen Atome zu $0{,}1 \cdot 10^{17}$ pro cm^3 und nach Temperung im Sauerstoff zu $230 \cdot 10^{17}$. Berücksichtigt man, daß die Anzahl der Cu_2O-Moleküle je cm^3 $2{,}5 \cdot 10^{22}$ ist, so ergibt sich hieraus, daß bei der unbehandelten Probe auf $2^1/_2$ Millionen Moleküle nur ein elektronenabgabefähiges Atom (Gitterstörstelle) kommt und daß selbst bei der in Sauerstoff geglühten Substanz erst auf etwa 1000 Moleküle eine einzige Störstelle kommt. Wir werden späterhin (S. 53) noch sehen, daß die Konzentration dieser Störstellen, welche der Maximalzahl der ablösbaren Elektronen entspricht, für das Verständnis der Photo-EMK grundlegend ist. Wir werden nochmals an obige Messung ENGELHARD's anknüpfen, welcher für das Verhältnis der elektronenabgabefähigen Atome einer im Sauerstoff getemperten und einer im Vakuum geglühten Probe den Wert 2300 findet, und hieraus die maximale Photo-EMK berechnen.

Durch Anwendung rein physikalischer Methoden ist es somit gelungen, uns genauere Vorstellungen über die Elektronenleitung in Kristallen zu machen und sogar die Anzahl der für die Leitung des elektrischen Stromes wichtigen Gitterstörstellen zu berechnen. Durch Bestimmung der Hallkonstante am gleichen Material kann man weiterhin die Beweglichkeit der Elektronen und ihre freie Weglänge bestimmen, die bei Zimmertemperatur $2-3 \cdot 10^{-6}$ cm beträgt. Bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft wachsen Elektronenbeweglichkeit und freie Weglänge um etwa 1 Zehnerpotenz.

Aus diesen verschiedenen Daten geht jedoch noch nichts über die Konstitution der elektronenabgabefähigen Atome oder Atom-

gruppen hervor. Es bestände die Möglichkeit, daß diese elektronenabgabefähigen Störstellen die Gitterbausteine selbst sind, beim Cu_2O also $Cu^{\cdot}$ und O'', so daß einzelne Plätze des Gitters an Stelle von $Cu^{\cdot}$ mit O'' besetzt sind. C. WAGNER (48) bezeichnet diese Fehlordnung als Substitutionstypus. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich z. B. überschüssige Cu-Atome zwischen vollbesetzten Gitterplätzen befinden. Es liegt dann ein Zwischengittertypus vor und als dritte Möglichkeit erwähnen wir den Leerstellentypus, bei dem z. B. einzelne $Cu^{\cdot}$ fehlen (Defektleitung), während alle O''-Plätze voll besetzt sind. Zur Veranschaulichung der Defektleitung beim Leerstellentypus gebraucht C. WAGNER das Bild eines vollbesetzten Schachbrettes, bei dem durch Vorhandensein einer Leerstelle eine Bewegung der Figuren möglich wird, dadurch, daß die Nachbarfigur jeweils in die Leerstelle einrückt. Bei Kristallen kann dementsprechend eine Elektrizitätsleitung durch Verschiebung der Ionen erfolgen oder auch so, daß nur die Elektronen von einer Defektstelle zur anderen übergehen. Uns interessiert hier nur die letztere Möglichkeit, da beim Cu_2O, PbS und anderen photoelektrisch wirksamen Halbleitern nur eine Elektronenleitung zumindest bei Zimmertemperaturen vorliegt. DÜNWALD und WAGNER (49) gelingt weiterhin der Nachweis, daß bei Temperaturen von 800—1000° Kupferionen im Gitter fehlen und dementsprechend ein Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, so daß wir die in Fig. 17 dargestellte Atomkonfiguration erhalten.

$Cu^{\cdot}$ [$Cu^{\cdot}$] $Cu^{\cdot}$
O'' O''
$Cu^{\cdot}$ ($Cu^{\cdot}$) $Cu^{\cdot}$

Fig. 17.
Cu_2O-Gitterstörstelle. Leerstellentypus.
Das [$Cu^{\cdot}$] fehlt im Gitter. (Defektleitung)

In Fig. 17 soll das rechteckig umklammerte $Cu^{\cdot}$ fehlen. Hierdurch wird der Einfluß des elektrostatischen Feldes des O'' auf ein benachbartes einwertiges Kupferion (in runder Klammer) vergrößert und hierdurch sein zweites Valenzelektron gelockert oder bei einer Energiezufuhr durch Wärme oder Strahlung abgelöst, wobei das Cuproion in ein Cupriion übergeht. Hiermit ist die Feldwirkung des O'' überkompensiert und das gleiche $Cu^{\cdot\cdot}$ wird unter Anlagerung eines Leitungselektrons wieder in ein einwertiges $Cu^{\cdot}$ übergehen. Dieser reversible Vorgang läßt sich etwa durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

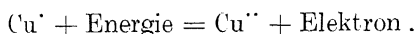
$$Cu^{\cdot} + \text{Energie} = Cu^{\cdot\cdot} + \text{Elektron} .$$

Auch über die zur Ablösung des Elektrons erforderliche Energie können wir genauere Angaben machen, beim Cu_2O ist eine Elektronenablösearbeit von etwa 0,3 Voltelektron erforderlich. Ist die Quantenenergie einer Strahlung kleiner als ε, so erfolgt überhaupt keine Elektronenemission. Der Übergang des einwertigen in das zweiwertige Kupferion wird somit zur Elektronenquelle und das Licht die treibende Kraft des Elektronenpumpwerkes, in dem die Cuproionen durch Zufuhr von Lichtenergie in Cupriionen übergehen unter Abgabe eines Elektrons, wobei wir uns nochmals daran erinnern, daß dieser Vorgang nur an Gitterfehlstellen erfolgt. Wir haben bei vorstehender Betrachtung angenommen, daß die Gitterstörstellen durch fehlende $Cu^{\cdot}$ verursacht waren, daß es sich um eine Elektronendefektleitung handelt.

Fig. 18.
Hallkonstante R in Abhängigkeit von $1/T$.
Nach Schottky und Waibel

Nach Messungen von W. Schottky und F. Waibel (50) haben wir jedoch bei Cu_2O bei niederer Temperatur keine Elektronendefektleitung, sondern eine Überschußleitung. Durch Messung der Hallkonstante gelang der experimentelle Nachweis, daß bei einer mittleren Temperatur von etwa 500° der Umschlag von einer Elektronenüberschußleitung in eine Defektleitung erfolgt. Wie aus Fig. 18 ersichtlich, wechselt die Hallkonstante zwischen 400 und 500° ihr Vorzeichen, für normal leitendes Cu_2O ebenso wie für sauerstoffarmes, schlecht leitendes Kupferoxydul. Wir sehen uns daher genötigt, für die Elektronenüberschußleitung eine andere Störstellenkonfiguration etwa nach dem Zwischengittertypus anzunehmen.

$Cu^{\cdot}$ $Cu^{\cdot}$ $Cu^{\cdot}$

O'' (Cu)

$Cu^{\cdot}$ $Cu^{\cdot}$ $Cu^{\cdot}$

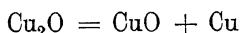
Fig. 19.
Cu_2O-Gitterstörstelle. Zwischengittertypus.
(Cu) Atom eingelagert. (Überschußleitung)

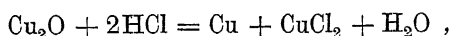
Nach Fig. 19 befindet sich im Gitter ein neutrales Cu-Atom eingelagert (eingeklammert). Dieses neutrale Atom kann thermisch oder photoelektrisch erregt werden und gibt sein Valenzelektron ab, welches durch die benachbarten O'' bereits gelockert ist.

Haben wir bei der Elektronendefektleitung angenommen, daß das freie Elektron beim Übergang aus der niederen in die höhere Valenzstufe frei wird, so werden wir hier zu der Annahme genötigt, daß die Elektronen beim Übergang vom neutralen in das einwertige $Cu^{\cdot}$ entstehen. Wir haben demnach zwei verschiedene Elementarprozesse, für die wir durchaus verschiedene Elektronenablösearbeit und verschiedene spektrale Empfindlichkeit erwarten dürfen, nämlich die Ablösung des ersten und zweiten Valenzelektrons. Es fragt sich, ob wir eine solche Verschiedenheit wirklich beobachten können.

Hinterwand- und Vorderwandzellen weisen (vgl. S. 82f.) eine völlig verschiedene spektrale Empfindlichkeit auf. Die Annahme, daß der Hinterwandeffekt nur durch die vorgelagerte Cu_2O-Schicht, welche als Rotfilter wirkt, eine andere spektrale Empfindlichkeit besitzt, ist widerlegbar, da dann beim Vorderwandeffekt neben dem Maximum bei 500 mμ ebenfalls das Maximum des Hinterwandeffektes bei 630 mμ vorhanden sein müßte. Da dieses Maximum jedoch völlig fehlt, sehen wir uns genötigt, beim Vorderwandeffekt andere photoelektrisch wirksame Zentren anzunehmen. Die Unterschiede ergeben sich aus der soeben erörterten verschiedenen Ausbildung der Gitterstörstellen mit Elektronendefekt oder Elektronenüberschußleitung und zwei verschiedenen Elementarprozessen, unter Abgabe des ersten oder des zweiten Valenzelektrons.

Haben wir es auf Grund der verschiedenen spektralen Empfindlichkeit wahrscheinlich gemacht, daß verschiedene Elementarprozesse vorliegen, so fragt es sich, ob wir uns rein chemisch eine solche Einlagerung neutraler Cu-Atome erklären können. Dies erscheint auf den ersten Blick nicht sehr verständlich, da wir eine Sauerstoffbehandlung mit CuO-Bildung als günstig für die Entstehung von Störstellen nachweisen konnten. Wir kommen jedoch zu einem Verständnis unter Beachtung eines bei Oxydationsprozessen häufiger beobachteten Vorganges, der disproportionierten Oxydation und Reduktion. Hiernach ist die Oxydation gleichzeitig mit einem Reduktionsvorgang verbunden, so daß nach folgender Gleichung

$$Cu_2O = CuO + Cu$$

gleichzeitig CuO und Cu entstehen. Ätzt man beispielsweise eine geschliffene Cu_2O-Schicht in verdünnter Salzsäure, so erfolgt ebenfalls eine disproportionierte Oxydation und Reduktion nach folgender Gleichung:

$$Cu_2O + 2HCl = Cu + CuCl_2 + H_2O ,$$

und auf der Kristalloberfläche scheidet sich eine schwammige Cu-Schicht ab. Nach Entfernung dieser Schicht ließen sich mikroskopisch bei Dunkelfeldbeleuchtung auch noch in den oberen Kristallschichten kleine Kupferpartikelchen nachweisen. Derart behandelte Oberflächen zeigten einen deutlichen primären Photoeffekt, der mehrfach so stark ist als bei ungeätzten Schichten. Für die Herstellung wirksamer Cu_2O-Vorderwandzellen erweist sich eine derartige Reduktion überhaupt als unerläßlich, doch ist es zweckmäßig, dieselbe in einer Glimmentladung durchzuführen, um die Nachwirkung von Säureresten zu vermeiden.

Hierdurch dürfte auch der experimentelle Nachweis erbracht sein, daß die photoelektrisch wirksamen Zentren bei Vorderwandzellen nicht CuO-Moleküle sind, sondern nach Art des Zwischengittertypus eingelagerte Cu-Atome.

Aus der bereits erwähnten Beziehung über die Abhängigkeit der Grenzwellenlänge (vgl. S. 103) kommen wir ebenfalls zu dem Ergebnis, daß bei der Vorderwandzelle Cu-Atome die photoelektrisch wirksamen Zentren bilden, während wir aus der erheblich längeren ultraroten Grenze der Hinterwandzellen ein eutektisches Gemisch von CuO und Cu_2O als photoelektrisch wirksam finden. Da sich Cu_2O-Zellen herstellen lassen, die bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht den Vorderwandeffekt zeigen und bei Bestrahlung mit rotem Licht den Hinterwandeffekt, sind wir zu dem Schluß berechtigt, daß eingelagerte Cu-Atome und auch $Cu^{\cdot}$-Fehlstellen in der gleichen Substanz vorhanden sind und daß je nach Herstellungsweise und Temperatur Defekt- oder Überschußleitung vorhanden ist; Umstände, die uns auch den Umschlagspunkt der Hallkonstante bei 500^0 erklären und auch den Knickpunkt in der Widerstandsgeraden nach der KÖNIGSBERGER-Gleichung bei 73 ± 5^0 (vgl. S. 75).

Ähnlich wie bei Cu_2O liegen die Verhältnisse bei NaCl- und KCl-Kristallen. Die Bildung von Gitterstörstellen kann bei diesen Substanzen durch Röntgenbestrahlung hervorgerufen werden unter Bildung von Alkalimetallatomen, die eine Gelbfärbung des Kristalles bewirken. Wie ST. PELZ (51) nachwies, zeigen derartig verfärbte Kristalle nicht nur lichtelektrische Leitung, sondern auch einen Kristallphotoeffekt, so daß bei einer Beleuchtung, die zu den Abnahmeelektroden unsymmetrisch ist, in einem äußeren Stromkreis ein Photostrom fließt. Wir finden hier eine Gitterstörung durch die eingelagerten Alkaliatome, die bei Bestrahlung ihr Valenzelektron abgeben. Es liegt also eine Elektronenüberschußleitung vor. Im

Gegensatz hierzu werden wir für eine Elektronendefektleitung die chemisch interessanten Aussagen machen können, daß dieselbe vorzugsweise bei solchen Verbindungen auftritt, in denen das Kation durch Abgabe eines weiteren Elektrons energetisch leicht in eine höhere Wertigkeitsstufe übergehen kann. In geeigneten Fällen ist auch tatsächlich beim Cu_2O, CuS, NiO, PbS beobachtet worden, daß Überschuß der elektronegativen Komponente eine Lockerung des zweiten Valenzelektrons bewirkt und so die Leitfähigkeit erhöht [vgl. LE BLANC und H. SACHSE (52)].

Beim Selen sind die Verhältnisse unübersichtlicher als beim Cu_2O, da hier ein und dasselbe Element metalloiden und metallischen Charakter annehmen kann und hierdurch eine chemische Untersuchung erschwert wird. So viel ist uns aber auch hier bekannt, daß zur Erzielung photoelektrischer Eigenschaften durch geeignete Temperungsvorgänge eine Anreicherung der einen Modifikation in der Grundsubstanz erforderlich ist.

Elektronenüberschußleitung und Elektronendefektleitung sind hier zunächst im Sinne der korpuskularen Vorstellungen entwickelt worden. Dieses Bild scheint für die vorliegenden Untersuchungen das einfachere und zweckmäßigere. Ganz analoge Überlegungen treten auch bei wellenmechanischer Betrachtung der Erscheinungen in Halbleitern auf [vgl. L. NORDHEIM (53) und F. BLOCH (54)].

Nachdem wir vorstehend versucht haben, uns ein Bild über die Bildung der Photoelektronen zu machen, wäre es naheliegend, die Frage nach dem Entstehungsort der Elektronen im Halbleiter zu stellen. Vorerst begnügen wir uns ja doch mit der kurzen Mitteilung, daß bei Kristallphotozellen je nach der Eindringungstiefe des Lichtes die Photoelektronen im Innern des Kristalles entstehen, bei den Sperrschichtzellen jedoch in umittelbarer Nähe der Grenzschicht. Bei näherer Betrachtung zeigt es sich, daß gerade diese Grenzschicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirkungsweise der Halbleiterphotozellen ist. Man hat daher mehrere Theorien über den Einfluß dieser Grenzschicht auf den Photoeffekt aufgestellt, die wir nunmehr besprechen wollen.

2. Die Sperrschichttheorie

Es wurde bereits im Kapitel über die Entwicklungsgeschichte der Photoelemente (S. 20) darauf hingewiesen, daß bei SCHOTTKY eine theoretische Überlegung der Ausgangspunkt für die Beobachtung des Halbleiterphotoeffektes wurde. Wenn man, so folgerte W. SCHOTTKY,

in Analogie mit dem bekannten äußeren Photoeffekt damit rechnen darf, daß auch an der Grenze gewisser fester Leiter ein Photoeffekt auftritt, so wird man diesen Effekt nur dann beobachten und ausnutzen können, wenn die Photoelektronen beim Durchdringen der Grenzschicht einen besonderen, auf eine sehr dünne Grenzschicht beschränkten Sperrschichtwiderstand durchlaufen haben. Andernfalls wird der Effekt wegen „inneren Kurzschlusses" unbeobachtbar bleiben. Diese Überlegung führte zu der Annahme, daß ein derartiger besonderer „Sperrschicht-Photoeffekt" bei Berührung aller solcher leitenden Substanzen auftreten würde, die gegeneinander eine elektrische Sperrwirkung zeigen, also bei Detektoren und Trockengleichrichtern.

Nach der Sperrschichttheorie ist die Gleichrichterwirkung keine Materialeigenschaft des reinen Cu_2O. Durch zahlreiche und genaue Untersuchungen ist mit aller Deutlichkeit nachgewiesen, daß sich reines Cu_2O wie ein OHM'scher Widerstand verhält und keinerlei Gleichrichterwirkung besitzt. Die Gleichrichterwirkung ist lediglich durch die Art des Kontaktes zwischen Oxydul und Metallelektrode bedingt. Im Vakuum aufgedampfte Metallelektroden zeigen keinerlei Sperrwirkung im Gegensatz zu kathodisch aufgestäubten Elektroden. Die größte Sperrwirkung ist jedoch bei Cu_2O-Schichten vorhanden, die bei höheren Temperaturen auf Kupfer aufgewachsen sind. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das Oxydul selbst kein unipolares Verhalten besitzt, nimmt die Gleichrichterwirkung auch nicht ab, wenn die aufgewachsene Cu_2O-Schicht durch Schleifen oder Ätzen verringert wird. Es läßt sich vielmehr durch Messungen mit einer Nadelsonde nachweisen, daß der Sitz der Gleichrichterwirkung die Grenzschicht selbst ist. Weiterhin läßt sich nachweisen, daß der Widerstand der Grenzschicht von der angelegten Spannung und von ihrer Richtung stark abhängig ist. Für kleine Spannungen ist der Widerstand in beiden Stromrichtungen nicht sehr verschieden, während er für höhere Spannungen ein Verhältnis von 1 : 100 und mehr erreicht, und zwar so, daß die Elektronen leichter vom Kupfer zum Oxydul übertreten als umgekehrt. Man könnte daran denken, diesen Widerstand als hohen rein OHM'schen Grenzschichtwiderstand aufzufassen, muß dann allerdings die starke Spannungsabhängigkeit dieser dünnen Isolierschicht erklären. SCHOTTKY erscheint eine derartige Isolierschicht unwahrscheinlich, da es große Schwierigkeit macht, zwischen zwei gut leitende Stoffe eine sehr dünne homogene Schicht hohen Widerstandes zu bringen; man wird bei anorganischen

Substanzen schon von 5 μ Dicke an mit Kurzschlüssen rechnen müssen. SCHOTTKY lehnt daher die Annahme einer homogenen Berührung von Kupfer und Oxydul ab und nimmt nur eine Berührung einzelner, voneinander getrennter kleiner Flächen an, etwa so, daß die feinen Kriställchen des Oxyduls nur mit ihren Spitzen das Mutterkupfer berühren und daß dieser rein geometrische Effekt eines „Siebwiderstandes" die Gleichrichtung bewirkt. Aus dem Verhältnis für beide Stromrichtungen und aus Versuchen mit sehr kleinen Elektroden auf Cu_2O-Schichten kommt SCHOTTKY zu dem Schluß, daß diese kleinen Elementarberührungsflächen zu der Fläche des Mutterkupfers wie 1 : 100, ja vielleicht 1 : 1000 stehen.

Fig. 20.
Abhängigkeit des Photostromes an der Entfernung Lichtstrich–Elektrodenstrich bei einer Cu_2O-H-Zelle (nach SCHOTTKY)

Nach SCHOTTKY's Theorie ist die Anwesenheit einer derartigen spannungsabhängigen, gleichrichtenden Sperrschicht für das Auftreten eines Halbleiterphotoeffektes Bedingung und führte daher zur Bezeichnung dieser Zellen als „Sperrschichtphotozellen". SCHOTTKY konnte weiterhin nachweisen, daß nur die Photoelektronen, die vor ihrer Wiederabsorption die Sperrschicht durchquert hatten, die wirksame Quelle eines äußeren Photostromes sind, und daß diese Elektronen in unmittelbarer Nähe der Sperrschicht entstehen. Für diesen Nachweis diente eine Cu_2O-Zelle, die als Vorderelektrode eine schmale aufgestäubte Goldelektrode besaß. Tastet man die Oberfläche der Zelle mit einem feinen Lichtstrich ab, der parallel zur Goldelektrode geführt wird, so ändert sich der Photostrom mit der Entfernung von der Strichelektrode, so wie in Fig. 20 dargestellt.

Überdeckt der Lichtstrich die Goldelektrode nahezu vollständig, so fließt ein kleiner Photostrom, der sein Maximum erreicht, sobald die Lichtsonde in ganzer Breite auf die den Goldelektroden benachbarte reine Cu_2O-Schicht fällt. Mit zunehmender Entfernung nimmt

der Photostrom exponentiell ab, die Abklingstrecke d, die dem Abfall des Photostromes auf den e-ten Teil entspricht, beträgt etwa 4,2 mm. Dieser Befund berechtigt zu der Annahme, daß die primären Photoelektronen vom Oxydul durch die Sperrschicht hindurch zum Mutterkupfer hinübergeworfen werden, so wie in Fig. 21 veranschaulicht. Das Licht fällt durch die Oxydulschicht auf die Grenzfläche zwischen Oxydul und Mutterkupfer und löst auf diesem Wege Photoelektronen aus. Dieser Photoelektronenstrom (Fig. 21) hat zwei Wege, um sich zu schließen. Ein Weg führt über das Mutterkupfer und das Meßinstrument zum Oxydul zur Sperrschicht zurück. Außerdem besteht jedoch noch ein Kurzschlußweg vom Mutterkupfer durch die Sperrschicht zum Oxydul zurück. In dem Maße, wie sich der Strom auf diese beiden Wege verteilt, wird der äußere Anteil des Stromes ausfallen. Je weiter nun der Lichtstrahl von der Goldelektrode entfernt ist, um so geringer wird der äußere Photostrom, da ein immer größerer Bruchteil des Photostromes durch die Sperrschicht fließt und damit im äußeren Kreis verlorengeht. Der Verlauf der Stromabnahme läßt sich aus der Theorie der Kettenleiter mit Längs- und Querwiderständen errechnen und durch unabhängige Widerstandsmessungen an der verdunkelten Zelle hinreichend genau beweisen. Legt man nämlich eine äußere Spannung an Goldelektrode und Mutterkupfer an, so fließt der Strom nicht nur senkrecht durch die Oxydulschicht hindurch, sondern tritt auch wegen des hohen Grenzwiderstandes seitlich in das Oxydul hinein. Dadurch erscheint jede Elektrode gewissermaßen verbreitert, und zwar nach der Theorie der Kettenleiter gerade um eine Randzone von der Breite d. In guter Übereinstimmung mit der photoelektrisch bestimmten Abklingstrecke d ergab sich für die gleiche Zelle ein Wert für die Randzone von 3,8 mm.

Fig. 21.
Schematischer Verlauf der Photoelektronenbahnen in einer Cu_2O–H-Zelle (Querschnitt) (nach SCHOTTKY)

Ein ausreichend gesicherter Befund der SCHOTTKY'schen Theorie ist demnach die Aussage über den Entstehungsort der Photoelektronen, ein Ergebnis, zu dem man jedoch auch auf Grund eines Ätzversuches an Cu_2O–H-Zellen kommen kann. Verringert man nämlich die

Schichtdicke des Oxyduls durch Schleifen oder Ätzen, so erfolgt, wie es bei einem Volumeneffekt zu erwarten wäre, zunächst keine Verringerung des Photostromes, sondern ein Ansteigen desselben. Erst von einer geringen Schichtdicke ab, bei welcher die Grenzschicht bereits in Mitleidenschaft gezogen wird, erfolgt eine Stromabnahme. Verständlich ist nach der Sperrschichttheorie auch die Kapazität der Zelle, welche SCHOTTKY durch die „distanzwahrende Schicht" der Sperrschicht erklärt. Die Sperrschichttheorie hat demnach einen rein physikalischen Charakter. Irgendwelche Annahmen über eine besondere materielle Struktur der Sperrschicht werden nicht gemacht. Die Sperrschichttheorie erklärt das unipolare Verhalten der Grenzschicht und auch den photoelektrischen Effekt unter Annahme chemisch reiner, völlig homogener Halbleiterschichten allein durch die besondere Ausbildung eines Siebkontaktes mit zahllosen überaus kleinen Elementarberührungsflächen.

Es gibt Kupferoxydulgleichrichter, die aus zwei Kupferelektroden mit einer dazwischenliegenden Oxydulschicht bestehen und ebensolche Cu_2O-Halbleiterphotozellen mit einer Kupfervorderelektrode, die kathodisch aufgestäubt oder durch chemische Reduktion erzeugt ist. Derartige Gleichrichter und Photozellen stellen eigentlich ein Symmetrieparadoxon dar. Es ist nicht einzusehen, weshalb eine derartig symmetrische Anordnung den Strom von der einen Seite besser durchläßt als von der anderen, um so weniger, als das zwischen den Elektroden befindliche Oxydul als solches keine gleichrichtenden Eigenschaften besitzt. Die Sperrschichttheorie will uns dieses Symmetrieparadoxon erklären durch ihre Aussage über die verschiedene geometrische Struktur der Grenzschichten. Die eine Seite des Gleichrichters besteht hiernach aus einem festen homogenen Kontakt, die andere dagegen aus einem auf überaus kleine Elementarflächen beschränkten Siebkontakt, jedoch unter Annahme eines chemisch völlig homogenen Oxyduls. Lediglich die Feinstruktur des Kontaktes bewirkt das völlig verschiedene Verhalten.

Bevor wir untersuchen, wieweit die Sperrschichttheorie mit den physikalischen Eigenschaften der Halbleiterphotozellen in Einklang steht, wollen wir zuvor einige von anderer Seite aufgestellte Theorien zur Erklärung des Halbleiterphotoeffektes besprechen, die eine Ergänzung der Sperrschichttheorie betreffen oder sich mit anderen Eigenschaften der Zelle beschäftigen.

3. Die Feldtrichtertheorie

Die Feldtrichtertheorie H. TEICHMANN's (55) will ein genaueres Bild von der Konfiguration der Grenzschicht geben und stellt somit eine Erweiterung der Sperrschichttheorie dar. Nach SCHOTTKY könnte man sich den Siebkontakt zwischen Mutterkupfer und Oxydul etwa so vorstellen, daß die einzelnen kleinen Oxydulkriställchen nur mit ihrer Spitze das Mutterkupfer berühren. Diese etwas grob materielle Vorstellung wird von H. TEICHMANN verfeinert durch Annahme einer besonderen feldtrichterartigen Anordnung der Gitterbausteine an der Grenzschicht.

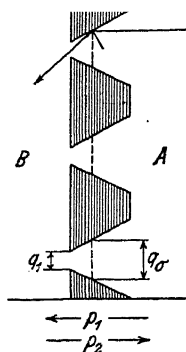



Fig. 22. Strömung eines verdünnten wirbelfreien Gases durch ein Trichtersystem (nach TEICHMANN)

TEICHMANN leitet seine Feldtrichtertheorie aus einem Vergleich mit der Strömung eines verdünnten wirbelfreien Gases durch ein Trichtersystem ab.

Ist eine Druckdifferenz zwischen den beiden Räumen A und B vorhanden, welche eine Strömung von A nach B hervorruft, so kommen mehr Gasteilchen von A nach B, da die Teilchen an den geneigten Trichterwandungen reflektiert werden, hierbei ihre Richtung ändern, wie in obiger Figur durch den Pfeil angedeutet, und in den Raum B gelangen. TEICHMANN überträgt nun diese Vorstellung auf den Kristallaufbau der Sperrschicht und ersetzt die „materiellen Trichter" obiger Figur durch eine besondere Gestaltung des elektrischen Feldes in der Sperrschicht durch

„Feldtrichter". Kupfer besitzt ein flächenzentriertes, kubisches Gitter. In den Eckpunkten des Elementarwürfels sowie in den Schnittpunkten der Flächendiagonalen befinden sich die Kupferionen. Kupferoxydul besitzt ebenfalls ein kubisches Ionengitter. In den Ecken des Elementarwürfels sowie im Schnittpunkt der Diagonalen befinden sich Sauerstoffionen. Jedes Sauerstoffion ist von einem Tetraeder umgeben, dessen Eckpunkte mit Cu-Ionen besetzt sind. TEICHMANN geht nun von der rein physikalischen Theorie SCHOTTKY's ab und nimmt an, daß sich an der Grenzschicht nicht mehr reines Cu_2O befindet, sondern Mischkristalle von Kupfer und seinen beiden Oxyden. So können z. B. beim Aufwachsen von Kupferoxydul auf Kupfer die Sauerstoffionen in den Eckpunkten des Elementarwürfels des Kupferoxyduls durch Kupferionen des Kupfergitters ersetzt sein und so eine Deformation des Gitters hervorrufen. Be-

denken wir, so folgert TEICHMANN, daß die Zone der Mischkristallbildung (10^{-7} bis 10^{-8} cm) die Dicke der Sperrschicht (10^{-6} bis 10^{-8} cm) und die Weglänge der Elektronen (10^{-7} cm) die für die Trichtervorstellung als notwendig erkannten Dimensionsverhältnisse besitzen, so liegt es nahe, den Sitz der Feldtrichter in dieser Zone zu suchen. Wählen wir als Beispiel einen Elementarwürfel des Kupfers, auf welchen Kupferoxydul aufgewachsen ist, so kann sich die in Fig. 23 dargestellte Lage des Feldtrichters ergeben.

Die Theorie TEICHMANN's hat somit die SCHOTTKY'schen Einzelkontaktstellen auf Feldtrichter zurückgeführt, sonst aber an der Vorstellung über den Mechanismus des Halbleiterphotoeffektes nichts geändert. Das Charakteristische der Feldtrichtertheorie ist die Ausbildung einer atomar gerichteten Grenzschicht. Wie wir noch sehen werden (S. 78) verursachen gerichtet gelagerte Atomschichten einen selektiven Photoeffekt, der gegenüber polarisiertem Licht ein vektorielles Verhalten zeigt. TEICHMANN suchte daher bei verschiedenen Halbleiterphotozellen nach einem derartigen Effekt und konnte auch eine Abhängigkeit des Photostromes von der Schwingungsrichtung des Lichtes nachweisen (vgl. S. 89), ein Verhalten, das jedoch auch aus den optischen Konstanten des Halbleiters erklärbar ist.

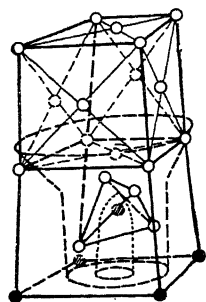



Fig. 23.
Lage des Feldtrichters im Mischkristall Kupfer–Kupferoxydul (nach T

Die TEICHMANN'sche Feldtrichtertheorie stellt somit eine wertvolle Ergänzung der Sperrschichttheorie dar, sie macht jedoch keine Aussagen über den Entstehungsmechanismus der Photoelektronen über die Abhängigkeit der Photospannung von der Lichtintensität und erklärt ebensowenig wie die Sperrschichttheorie diesen spontanen Photoeffekt an sperrschichtfreien Kristallen.

4. Der Kristallphotoeffekt und die elektrochemische Theorie

H. DEMBER (39) hatte beobachtet, daß bei Beleuchtung eines reinen sperrschichtfreien Cu_2O-Kristalles ein äußerer Photostrom fließt. DEMBER (42) hatte weiterhin beobachtet, daß dieser Photostrom in Richtung des Lichtes fließt und daß dieser Strom bei einer Beleuchtung, die symmetrisch zu beiden Elektroden ist, verschwindet. DEMBER konnte deutlich und einwandfrei nachweisen, daß der Photostrom auch dann fließt, wenn nur der Kristall und keine Elektroden

beleuchtet werden. Es konnte sich demnach um keinen Sperrschichtphotoeffekt handeln, da derselbe nicht an die Gegenwart unipolar leitender und spannungsabhängiger Sperrschichten gebunden ist. Man sah sich daher genötigt, diesen Effekt als einen neuen unabhängigen Photoeffekt aufzufassen, den DEMBER als Kristallphotoeffekt bezeichnete. Besonders auffällig war bei diesem Effekt der Zusammenhang zwischen Lichtrichtung und Photostrom. Bei den Cu_2O–H-Zellen fließen die Elektronen zwar auch in Richtung des Lichtes, bei den Vorderwandzellen jedoch umgekehrt, so daß bei diesen Zellen ein irgendwie charakteristischer Einfluß der Lichtrichtung nicht ersichtlich ist. Die Einwirkung der Lichtrichtung bei Kristallphotozellen erschien somit als besonderes Merkmal des Kristallphotoeffektes und v. LAUE (56) zog die Einwirkung des Lichtdruckes auf die Elektronenbewegung in Erwägung.

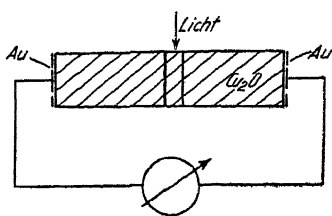



Fig. 24.
Prismatisch zugeschnittener Cu_2O-Kristall mit lichtdurchlässigen Goldelektroden. Je nach Lage der Lichtsonde wird die linke oder rechte Elektrode negativ

R. DEAGLIO (57) untersuchte diese Erscheinung an Cu_2O-Kristallen von CHESSY und modifizierte hierbei die Anordnung so wie in Fig. 24 dargestellt. Aus dem Cu_2O-Kristall wurde ein kastenförmiges Stück herausgeschnitten und an den beiden Endflächen sperrschichtfreie lichtdurchlässige Goldelektroden aufgedampft. Belichtet man den Kristall durch diese Au-Elektroden hindurch, so fließt ein Photostrom in Richtung des Lichtes, ganz den Beobachtungen DEMBER's entsprechend.

Die von DEAGLIO gewählte Anordnung gestattet jedoch auch, so wie aus vorstehendem Bild ersichtlich, eine Beleuchtung der oberen Kristallfläche parallel zu den Elektroden. Ist die Richtung des Lichtes für den Kristallphotoeffekt ausschlaggebend, entsteht etwa der Elektronenstrom unter dem treibenden Druck des Lichtes, so sollte bei dieser Anordnung überhaupt kein Strom entstehen. DEMBER hatte auch bereits beobachtet, daß eine symmetrisch und parallel zu beiden Elektroden gerichtete Beleuchtung keine Photo-EMK hervorruft. DEAGLIO konnte dieses Verhalten bei Anwendung einer schmalen Lichtsonde jedoch nur dann beobachten, wenn die beleuchtete Stelle in der Mitte des Kristalles liegt. Nähert man jedoch die Lichtsonde der einen Elektrode, so fließt ein Photostrom, der seine Richtung

bei Annäherung an die rechte oder linke Au-Elektrode ändert. Da die Lichtrichtung hierbei senkrecht zu der Richtung des Elektronenstromes ist, kann der gerichtete Lichtdruck somit nicht mehr die Ursache für den Kristallphotoeffekt sein. H. TH. WOLFF (58) konnte auch theoretisch nachweisen, daß der Einfluß des Lichtdruckes sehr viel kleiner ist als zur Erklärung des Photostromes erforderlich. R. DEAGLIO sah sich somit genötigt, nach einer neuen Erklärung des Kristallphotoeffektes zu suchen und stellte hierfür seine elektrochemische Theorie auf. Hiernach wird die elektronische Dunkelleitung des Cu_2O bei Belichtung in eine elektrolytische Leitung verwandelt. Nur so, folgert DEAGLIO, kann in einem geschlossenen Leitersystem eine EMK auftreten, was bei Annahme von Leitern I. Klasse nicht möglich wäre. Als experimentelle Stütze seiner Theorie führt DEAGLIO einen Ermüdungsversuch an. Wird nämlich der Kristall längere Zeit mit gleichbleibender Lichtintensität beleuchtet, so sinkt der Photostrom in einigen Stunden um mehr als die Hälfte. Dieses Absinken wird nach DEAGLIO verursacht durch eine Bewegung der $Cu^{\cdot}$ zur Kathode und eine dortige Abscheidung als metallisches Kupfer. Diese lichtabsorbierende Cu-Schicht soll die Abnahme des Photostromes bewirken. Schickt man den gleichen Strom mit Hilfe einer äußeren Stromquelle durch den unbelichteten Kristall, so tritt keine Cu-Abscheidung auf, in Übereinstimmung mit DEAGLIO's Annahme, daß der dunkle Kristall elektronisch leitet. Erst bei einer anschließenden Belichtung erfolgt nunmehr die Cu-Abscheidung und damit Abnahme des Photostromes.

Zu dieser Theorie DEAGLIO's haben bereits G. MÖNCH und R. STÜHLER (59) Stellung genommen. Sie zeigen, daß der Ermüdungseffekt auch bei Kristallen mit dünnen offenen Ringelektroden aus Draht auftritt, bei denen die eventuelle Cu-Abscheidung keine Lichtabsorption verursachen kann, da die Beleuchtung durch die Ringelektrode hindurch erfolgt.

Weiterhin spricht gegen die chemische Vorstellung der Cu-Abscheidung die Erholung des Kristalles. Ein mehrere Stunden verdunkelter Kristall zeigt bei erneuter Belichtung nahezu den Einsatzphotostrom. Außerdem spricht gegen die Cu-Abscheidung die beobachtete Ermüdung bei statischer Spannungsmessung. Schließlich zeigten Cu_2O-Kristalle von Cornwall und Tsumeb überhaupt keinen Ermüdungseffekt. Die elektrochemische Theorie ist somit nicht geeignet, den Kristallphotoeffekt zu erklären.

Wir erwähnten bereits, daß DEMBER die Erklärung des Kristallphotoeffektes als Sperrschichteffekt dadurch ausschließen konnte, daß er nachwies, daß der Photoeffekt auch ohne Belichtung der Elektroden auftritt. Dieser Beweis war insofern noch nicht überzeugend, als Licht durch innere Reflexion im Kristall zur Grenzfläche gelangen kann und hierdurch einen Grenzflächeneffekt erzeugt. Dieser Einwand ist nicht mehr möglich gegen einen Versuch DEMBER's (42) mit völlig isoliertem Kristall und einem Nachweis des Elektronenflusses bei Belichtung durch Influenzwirkung auf die isolierten Elektroden. Beleuchtet man den Kristall mit Wechsellicht, so sind die Spannungsschwankungen in den Elektroden verstärkbar und im Lautsprecher nachweisbar. BERGMANN (60) hat derartige elektroden- und sperrschichtfreie, elektrostatische Kristallzellen mit Cu_2O, Se, Ag_2S, PbS und verschiedenen anderen Substanzen hergestellt. Es ist somit einwandfrei nachgewiesen, daß die durch das Licht verursachte Elektronenströmung weder durch den Lichtdruck hervorgerufen wird, noch auf einen Sperrschichteffekt zurückzuführen ist.

5. Der Halbleiterphotoeffekt und die EINSTEINsche Beziehung

Die vorstehend besprochenen Theorien beschäftigen sich ausschließlich mit der Struktur oder dem chemischen Aufbau des Halbleiters, berühren jedoch nicht den Elementarvorgang der Abspaltung der Elektronen unter dem Einfluß der Strahlung.

B. LANGE (23) wies bereits in seiner ersten Mitteilung über Halbleiterphotozellen darauf hin, daß die primäre Elektronenabspaltung ebenso wie beim inneren Photoeffekt, durch das EINSTEIN'sche photoelektrische Grundgesetz:

$$\frac{m}{2} v^2 = e\,V_0 = h\,\nu - h\,\nu_0$$

geregelt wird, so daß oberhalb einer für jede Substanz charakteristischen Grenzfrequenz ν_0 Elektronen mit einer allein durch die Frequenz des Lichtes bestimmten Geschwindigkeit ausgelöst werden. Da die ultrarote Grenzwellenlänge der Cu_2O–H-Zellen etwa bei 1,4 μ liegt, entsprechend einer Austrittsarbeit von 0,88 Volt, müßte die Geschwindigkeit der Elektronen für rotes Licht etwa 1,2 Volt und für blaues Licht etwa 2,0 Volt betragen. Meßbar sind jedoch nur etwa 10mal kleinere Spannungen.

Untersuchungen über die Anwendbarkeit der EINSTEIN'schen Beziehung auf Halbleiterphotozellen wurden von F. v. KÖRÖSY und

P. SELENYI (61) ausgeführt. Nach deren Auffassung wird die Geschwindigkeit der primär ausgelösten Elektronen durch den Spannungsabfall am äußeren Widerstand und den Spannungsabfall am Sperrschichtwiderstand gebremst. Da ein innerer Sperrschichtwiderstand stets vorhanden ist, mißt man nicht die wirkliche Leerlaufspannung V_0, sondern stets einen kleineren Wert. Da jedoch die Geschwindigkeit der Elektronen von der Farbe des Lichtes abhängt, muß bei gleichem primären Elektronenstrom ein Unterschied in der äußeren Leerlaufspannung der Zelle für rotes und blaues Licht nachweisbar werden.

Wie aus Fig. 25 hervorgeht, konnte an Selenphotoelementen ein solcher Unterschied tatsächlich nachgewiesen werden. Für blaues Licht ist die Leerlaufspannung etwas größer als für rotes Licht, bleibt aber hinter dem berechneten Unterschied zurück. Bei Cu_2O–V-Zellen ist dieser Unterschied der Leerlaufspannung für blaues und gelbes Licht noch viel geringer und liegt teilweise in umgekehrter Richtung. Ein Einfluß der Farbe auf die Leerlaufsspannung wird daher von A. GOLDMANN und M. LUKASIEWITSCH (62) und P. R. GLEASON (63) überhaupt verneint.

Fig. 25.
Leerlaufspannung eines Se-Photoelementes für rotes und blaues Licht. Lichtstärke als Primärstrom I_0 gemessen. (Nach P. SELENYI u. v. KÖRÖSY)

KÖRÖSY und SELENYI nehmen weiterhin an, daß der primäre Photostrom ähnlich wie bei einer Vakuumphotozelle durch die Bremswirkung der an der Sperrschicht liegenden Spannung V vermindert wird, derart, daß er für $V = V_0$ verschwindet. Nach Messungen an einer Vakuumphotozelle ist die Abnahme des Photostromes in erster Annäherung proportional der Bremsspannung. Für den nicht abgebremsten Photostrom J ist also

$$J = J_0 - J_0 \frac{V}{V_0} \cdot$$

Dieser Photostrom teilt sich in den äußeren Strom:

$$i = \frac{V}{r + r_a}$$

worin r der Halbleiterwiderstand und r_a der äußere Widerstand ist, und in den durch die Sperrschicht zurückfließenden Strom, dessen

Fig. 26.
Zusammenhang zwischen Lichtstärke (als Primärstrom I_0 gemessen) und Kurzschlußstrom (i_0) eines Selen-Photoelementes.
(Nach SELENYI und KÖRÖSY)

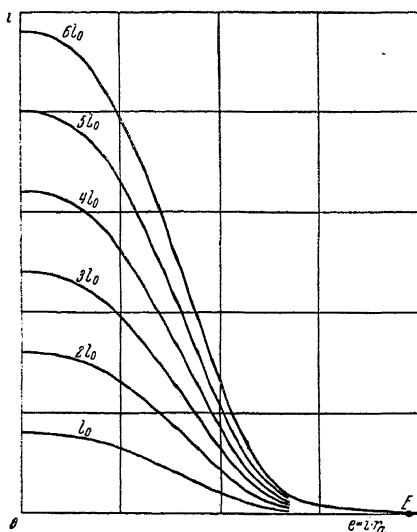



Fig. 27.
Abhängigkeit des Photostromes von der Gegenspannung ($e = i\,r_a$) bei verschiedenen Beleuchtungsstärken l_0. Nach RAMSAUER über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrisch Elektronen.
(Nach PERUCCA und DEAGLIO)

Größe von V nicht linear, sondern in Form einer empirisch zu bestimmenden Charakteristik abhängt, die aus Widerstandsmessungen der unbelichteten Zelle zu entnehmen ist und die als $J'(V)$ bezeichnet wird. Da die Summe des äußeren und des inneren Rückstromes gleich J ist, erhält man folgende Bezeichnung:

$$J_0 - J_0 \frac{V}{V_0} = \frac{V}{r + r_a} + J'(V)\,.$$

Diese Gleichung läßt sich mit Hilfe der Sperrschichtcharakteristik $J'(V)$ nach V auflösen und hieraus der äußere Photostrom i und auch die Spannung V am äußeren Widerstand in Abhängigkeit von der Intensität und Farbe des Lichtes berechnen. Dementsprechend wurde in Fig. 25 die für rotes und blaues Licht berechnete Zellenspannung eingetragen, die jedoch eine viel größere Abhängigkeit von der Farbe des Lichtes zeigt als beobachtet wurde.

Als wesentliches Ergebnis dieser Betrachtungen folgt weiterhin, daß auch der Kurzschlußstrom der Zelle nicht linear mit der Intensität steigt, sondern langsamer.

Fig. 26 bestätigt diese Einwirkung, doch ist die gefundene Abweichung von der Linearität erheblich größer als die berechnete.

Eine ähnliche Betrachtung über die Beziehung von Photostrom und Spannung einer Halbleiterphotozelle in Abhängigkeit der Beleuchtung führen E. PERUCCA und R. DEAGLIO (64) durch. Auch sie gehen davon aus, daß die Geschwindigkeit der Photoelektronen durch die EINSTEIN'sche Beziehung gegeben ist und daß die äußere Zellenspannung von der Gegenspannung am äußeren Widerstand abhängt. Während jedoch SELENYI und KÖRÖSY den nicht abgebremsten Photostrom durch die empirisch gefundene Beziehung $J = J_0 - J_0 \frac{V}{V_0}$ darstellen, entnehmen PERUCCA und DEAGLIO die Abhängigkeit des Photostromes von der Spannung RAMSAUER's (65) Messungen über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen und kommen hierbei zu den in Fig. 27 dargestellten Kurvenscharen für verschiedene Beleuchtungsstärken.

Fig. 28.
Photostrom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke bei verschiedenen äußeren Widerständen.
(Nach PERUCCA und DEAGLIO)

Mit zunehmender Beleuchtung (l_0) nähert sich der Spannungsabfall $e = i \cdot r_a$ asymptotisch dem EINSTEIN'schen Grenzwert E_0. Also ist i bei einem gewissen Wert von r_0 eine wachsende Funktion der Beleuchtung. Wenn man r_0 als Parameter annimmt, der eine Kurve von der anderen unterscheidet, erhält man die Kurven in Fig. 28. BERGMANN hat diese Beziehungen an Selenphotoelementen geprüft und eine weitgehende Übereinstimmung in dem Verlauf der Kurven nach obigen Berechnungen und den praktischen Messungen gefunden.

Die Ableitungen von PERUCCA und DEAGLIO waren jedoch unter der Voraussetzung gemacht worden, daß der innere Widerstand der Zelle konstant ist, ganz entgegen der Sperrschichttheorie, die als wesentlichen Bestand die Annahme eines spannungsabhängigen Grenzwiderstandes enthält. PERUCCA lehnt daher die Sperrschichttheorie ab und erklärt den Halbleiterphotoeffekt als Hallwachseffekt (64).

6. Die Isolierschichttheorie

Bereits bei der Besprechung der Sperrschichttheorie tauchte die Frage auf, inwieweit die sperrende, d. h. unipolare Wirkung der hochohmigen Grenzschicht für das Zustandekommen des Halbleiterphotoeffektes charakteristisch ist. Wir legen uns in diesem Abschnitt diese Frage etwas erweitert wie folgt vor:

1. Ist die Sperrschicht eine hochohmige Widerstandsschicht (Isolierschicht) materieller Struktur?

2. Ist die Sperrwirkung der Isolierschicht für den Halbleiterphotoeffekt erforderlich?

B. Lange (47) hat diese Frage eingehend untersucht mit dem Ergebnis, daß weder eine Sperrschicht noch eine Isolierschicht für das Zustandekommen des Halbleiterphotoeffektes erforderlich ist und daß, insofern eine aktivierte Oberflächen- oder Grenzschicht besonderer chemischer Struktur sich als günstig erweist, deren Sperrwirkung nur eine Nebenerscheinung ist, die für den Halbleiterphotoeffekt nicht erforderlich ist. Da somit der Name „Sperrschichtphotoeffekt“ eine für das Zustandekommen dieses Photoeffektes nicht notwendige Eigenschaft betont, faßt B. Lange diese Erscheinungen als Halbleiterphotoeffekt zusammen und zeigt, daß es sich bei Kristall- und Becquerelzellen um den gleichen photoelektrischen Effekt handelt.

Nach der Sperrschichttheorie ist die Sperrschicht zur Verhinderung innerer Kurzschlüsse erforderlich. Dies wäre um so plausibler, wenn die Photoelektronen wirklich in Flußrichtung ausgelöst würden und durch die Sperrschicht ihr Rückfluß verhindert wurde, was aber nicht zutrifft. Vielmehr werden bei allen Halbleiterphotozellen die Elektronen in Kehrrichtung ausgelöst, so daß ihr Rückfluß in der Richtung kleineren Widerstandes erfolgt. Das Vorhandensein einer unipolar leitenden Schicht zur Verhinderung eines inneren Kurzschlusses ist demnach nicht erforderlich, vielmehr würde durch die Lage der Sperrichtung ein solcher Kurzschluß begünstigt werden und eine dünne, hochohmige Isolierschicht günstiger wirken. B. Lange hat daher die sperrende Wirkung verschiedener Cu_2O-Photoelemente untersucht und hierbei die in Abb. 29 wiedergegebene statische Charakteristik erhalten. Kurve 2 bezieht sich auf eine Cu_2O–H-Zelle und Kurve 1 auf eine gleichgroße Vorderwandzelle mit besonders vorsichtig aufgestäubter Vorderelektrode. Wie ersichtlich, ist das unipolare Leitvermögen der Vorderwandzelle verschwindend klein.

Trotzdem ist der Photostrom der Vorderwandzelle fast eine Zehnerpotenz größer als bei Hinterwandzellen. Wir finden also, daß eine Cu_2O-Zelle mit verschwindend geringerer Gleichrichterwirkung erheblich günstigere photoelektrische Erscheinungen aufweist als eine Cu_2O–H-Zelle mit ausgeprägtem unipolaren Leitvermögen. Ebenso konnte P. R. GLEASON (66) nachweisen, daß eine Cu_2O–V-Zelle, die keinerlei Gleichrichterwirkung zeigt, noch 10% des normalen Vorderwandeffektes besitzt. Diese beiden Versuche sind noch nicht ganz überzeugend, da man vielleicht doch ein geringes unipolares Leitvermögen der Vorderwandzellen annehmen könnte. B. LANGE (47) hat daher eine massive Cu_2O-Schicht an zwei gegenüberliegenden Seiten mit sperrfreien Metallelektroden versehen, so daß die beleuchtete Mittelfläche völlig elektroden- und sperrschichtfrei war. Wurde die ganze Zellenoberfläche samt den Elektroden beleuchtet, so ließ sich kein Photostrom nachweisen. Wurde die Zelle aber nur in Nähe der einen Elektrode beleuchtet, so floß ein Photostrom, dessen Richtung und Größe den Strömen in Cu_2O-Kristallphotozellen entsprach. Dieser Photostrom der Zelle konnte jedoch durch eine chemische Behandlung der Cu_2O-Oberfläche wesentlich gesteigert werden.

Fig. 29.
Statische Charakteristik einer Cu_2O–V-Zelle (1) und einer Cu_2O–H-Zelle (2)

Wird die geschliffene Cu_2O-Schicht mit verdünnten Säuren geätzt, so erfolgt, wie bereits auf Seite 33 erwähnt, eine disproportionierte Reduktion und Oxydation der Zellenoberfläche und hierdurch eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit. Hiernach ist also bereits an einer sperrschichtfreien Cu_2O-Platte ein Photoeffekt nachweisbar, der jedoch durch eine chemische Behandlung der Zellenoberfläche erheblich vergrößert wird. Ein weiterer Nachweis der besonderen chemischen Struktur der Sperrschicht gelingt auf folgende Weise:

Oxydiert man Kupferscheiben ganz oder teilweise bei 1000° und schreckt sie plötzlich in Mineralöl, Formaldehyd oder anderen Reduktionsmitteln ab, so wird die äußere Oxydulschicht reduziert. Ist das

Reduktionsmittel genügend schwach, so ist die äußere Kupferhaut lichtdurchlässig und es läßt sich ein verhältnismäßig starker Vorderwandeffekt nachweisen. Entfernt man die Kupferhaut und die darunterliegende teilweise reduzierte Oxydulschicht und bringt eine neue Metallschicht auf, so ist die photoelektrische Wirksamkeit fast vollständig verschwunden. Ersetzt man dagegen die Kupferhaut auf topochemischem Wege durch eine andere Metallhaut, z. B. Silber, so bleibt der Photoeffekt erhalten, da hierbei die Isolierschicht nicht verletzt wird.

Eine dritte Methode zur Steigerung der Empfindlichkeit besteht in der Behandlung der Zelle in der Glimmentladung. Auch hierbei bildet sich eine aktivierte Oberflächenschicht von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke, die F. Waibel (27) durch Abätzen der Oberflächenschicht und eine spektroskopische Bestimmung der Cu-Konzentration nachweisen konnte.

Aus allen diesen Versuchen geht deutlich die materielle Natur der Sperrschicht hervor, so daß sich auch Schottky bereits genötigt sah, die rein geometrische Sperrschichttheorie aufzugeben. Weiterhin haben wir gesehen, daß eine Sperrwirkung für das Zustandekommen des Halbleiterphotoeffektes überhaupt nicht erforderlich ist, da der Halbleiterphotoeffekt an polykristallinem Cu_2O ebenso wie an Cu_2O-Monokristallen auftritt. Schließlich haben wir gesehen, daß eine besondere Oberflächenschicht diesen Photoeffekt wesentlich steigert. Ein besonderes Merkmal dieser Oberflächenschicht ist ihr extrem hoher Widerstand, so daß diese Schicht den Charakter einer Isolierschicht besitzt und derartige Zellen daher auch als Isolierschichtphotozellen zu bezeichnen wären. Wir ziehen jedoch die Bezeichnung „Photoelement" vor, da hiermit einerseits die Natur dieser Zellen als selbständige Stromquelle zum Ausdruck kommt und da bei Kristallzellen weder eine Isolierschicht noch eine Sperrschicht vorhanden ist.

Wir haben bereits erwähnt (S. 36), daß die Annahme einer materiellen Isolierschicht aus dem Grunde abgelehnt wurde, da die Bildung so dünner homogener Isolierschichten ohne Kurzschluß nicht möglich erscheint. Dies mag für die künstliche Erzeugung derartiger Isolierschichten auf Metallplatten zutreffen, nicht jedoch für das natürliche Kristallwachstum. Für ein Verständnis dieses Vorganges sind neuere Arbeiten von F. Rother und H. Bomke (67) über die thermische Bildung von Cu_2O-Schichten wertvoll. Hiernach vollzieht sich die Cu_2O-Bildung nach Art einer Tammann'schen (68) Reaktion in festem Zustand durch Diffusion des Sauerstoffes durch die bereits

gebildete Cu_2O-Schicht. Hierbei bilden sich mehrere Zonen verschiedener Leitfähigkeit. In unmittelbarer Nähe des Mutterkupfers ist das Oxydul von Kupferpartikeln durchdrungen und besitzt daher eine hohe Leitfähigkeit (Zone 1). Anschließend wird die Konzentration des Kupfers immer geringer (Zone 2) bis zu einer Schicht reinsten Cu_2O von überaus geringer Leitfähigkeit (Zone 3).

Nach unseren Ausführungen über Halbleiter wissen wir, daß eine derartige Schicht reinsten Cu_2O hochisoliert, da die Leitfähigkeit erst durch eingelagerte Gitterstörstellen bewirkt wird. ROTHER und BOMKE finden somit, daß sich bei der thermischen Oxydation des Kupfers eine hochisolierende reine Cu_2O-Schicht spontan ausbildet. Anschließend steigt in Zone 4 die Leitfähigkeit, da hier reichlich Gitterstörstellen durch den hineindiffundierenden Sauerstoff gebildet werden.

Fig. 30.
Gehalt an freiem Cu und Leitvermögen bei der thermischen Oxydation von Cu_2O in Abhängigkeit von der Schichtdicke. *b* Verschiedene Zonen *1—4*. *3* Sperrschicht

Auch beim Vorderwandeffekt scheint in ganz ähnlicher Weise eine dünne Zone vollkommen reinen Oxyduls vorzuliegen, da beim Aufdampfen der metallischen Vorderschicht im Hochvakuum kein Vorderwandeffekt auftritt, sondern erst bei einer teilweisen Reduktion der Oberflächenschicht, so wie vorstehend beschrieben, durch Glimmentladung oder auf chemischem Wege. Aus der verschiedenen Bildungsweise der Isolierschicht bei Vorderwand- und Hinterwandzellen erklärt sich auch die verschiedene spektrale Empfindlichkeit der photoelektrischen Zellen, da, wie wir ja bereits gesehen, bei Hinterwandzellen einwertige Kupferionen photoelektrisch wirksam sind und bei Vorderwandzellen neutrale Kupferatome. Nach einer rein physikalischen Sperrschichttheorie wären diese Unterschiede nicht verständlich.

Zusammenfassend sehen wir, daß auf mehrfache Weise der Nachweis erbracht wurde, daß der Halbleiterphotoeffekt nur an die Existenz photoelektrisch wirksamer Zentren gebunden ist und daß sich der Photoeffekt durch besondere Oberflächenschichten wesentlich steigern

läßt. Man könnte annehmen, daß diese Oberflächenschichten besonders reich an photoelektrischen Zentren sind, und daß hierdurch die Steigerung des Photoeffektes erfolgt, dagegen steht jedoch die Tatsache, daß diese Schichten hochisolieren und somit nach unserer Auffassung über das Leitvermögen arm an Gitterstörstellen sind. Wir sehen daraus, daß die Isolierschichttheorie noch einer Ergänzung bedarf, die nunmehr im nächsten Abschnitt entwickelt werden soll.

7. Die Elektronendiffusionstheorie des Halbleiterphotoeffektes. Photoelemente als Elektronenkonzentrationselemente

Die bisher aufgeführten Theorien befassen sich nur mit einzelnen Erscheinungen des Halbleiterphotoeffektes. Sie sind insofern noch unbefriedigend, als sie uns kein vollständiges Bild vom gesamten Verhalten der Zelle geben über Entstehung der Photoelektronen, Wirkung der Isolierschicht, Zustandekommen eines Photostromes und Abhängigkeit der Photospannung von der Beleuchtungsstärke. Diesen Zusammenhang will die Elektronendiffusionstheorie vermitteln.

Als gesicherten Befund können wir in Übereinstimmung mit den verschiedenen Theorien annehmen, daß unter der Einwirkung des Lichtes Photoelektronen an gewissen Zentren des Halbleiters entstehen. Die so ausgelösten Elektronen treten mit einer gewissen Geschwindigkeit, die sich aus der $h\nu$-Beziehung ergibt, in den Halbleiter, bewegen sich hier eine Strecke von etwa 10^{-4} bis 10^{-5} cm und werden dann wieder absorbiert, während die Lebensdauer der freien Elektronen etwa 10^{-5} bis 10^{-6} sec beträgt. Belichten wir eine Isolierschichtzelle, so löst das Licht in der Isolierschicht Elektronen aus, deren Zahl N_0 jedoch klein ist, da diese Isolierschicht ihrer geringeren Leitfähigkeit entsprechend nur wenig photoelektrisch wirksame Zentren besitzt. Wesentlich größer ist dagegen die Anzahl N_1 der photoelektrisch ausgelösten Elektronen im Halbleiter. In beiden Schichten ist demnach ein Unterschied in der Elektronenkonzentration vorhanden, entsprechend dem Unterschied der Anzahl von Gitterstörstellen, der, wie wir gesehen haben, mehr als 6 Zehnerpotenzen betragen kann. Wir machen nun die Annahme, daß sich die EMK des Photoelementes ähnlich wie bei galvanischen Konzentrationselementen aus dem Konzentrationsunterschied der Elektronen in Isolier- und angrenzender Halbleiterschicht ergibt und werden nunmehr zu beweisen haben, daß die an Halbleiterphotozellen gemessene Photo-EMK mit der so berechneten übereinstimmt. Für die Berechnung der EMK benutzen wir die NERNST'sche Formel über

Diffusionspotentiale. Sind N_1 und N_0 die Ionenkonzentrationen zweier Lösungen und u und v die Beweglichkeiten von Anion und Kation, so ist das Potential V dieses Konzentrationselementes:

$$V = \frac{u - v}{u + v} R T \ln \frac{N_1}{N_0} \,.$$

Da bei Halbleiterphotozellen die Beweglichkeit des positiven Ions sehr klein im Vergleich zur Elektronenbeweglichkeit ist, wird $\frac{u-v}{u+v} = 1$ und die Spannung unseres Photoelementes $V = R T \ln \frac{N_1}{N_0}$.

Fig. 31.
Abhängigkeit der entstehenden Photoelektronen n in Halbleiter und Isolierschicht von der Beleuchtungsstärke

Drücken wir die Gaskonstante R im elektrischen Maßsystem aus und führen wir statt des natürlichen den BRIGGS'schen Logarithmus ein, so ergibt sich hieraus: $V = 2{,}30 \frac{k}{\varepsilon} T \lg \frac{N_1}{N_0}$, worin k die BOLTZMANN'sche Konstante und $\varepsilon = 1$ Voltelektron ist. Für eine Temperatur von 18^0 C erhalten wir somit $V = 0{,}0577 \lg \frac{N_1}{N_0}$. Wie wir bereits (S. 30) erwähnten, hat E. ENGELHARD für eine vakuumgeglühte Cu_2O-Probe die Anzahl der elektronenabgabefähigen Atome zu $N_0 = 0{,}1 \cdot 10^{17}$ pro cm^3 bestimmt und für eine im Sauerstoffstrom getemperte Probe zu $N_1 = 230 \cdot 10^{17}$. Für das uns interessierende Verhältnis dieser beiden Werte ergibt sich hieraus $\frac{N_1}{N_0} = 2{,}3 \cdot 10^3$ und hieraus für $V = 0{,}0577 \lg 2{,}3 \cdot 10^3 = 183$ mV ein Wert, der mit praktischen Messungen der Leerlaufspannung an Cu_2O-Zellen durchaus übereinstimmt. Diese berechnete Spannung stellt allerdings einen Grenzwert für stärkste Belichtung dar, der dann vorliegt, wenn alle Emissionszentren ihr Elektron abspalten. Bei endlichen Beleuchtungsstärken ist die Elektronenkonzentration n_1 und n_0 in Halbleiter und Isolator kleiner und zeigt etwa den in Fig. 31 dargestellten Verlauf.

Bei kleinen Beleuchtungsstärken werden im Halbleiter und im Isolator Elektronen ausgelöst, deren Zahl mit steigender Beleuchtungsstärke zunimmt. Im Isolator nähert sich n_0 entsprechend der ver-

gleichsweise kleinen Anzahl der elektronenabgabefähigen Stellen bereits bei kleinen Beleuchtungsstärken dem Sättigungswert N_0. Im Halbleiter wird dieser Sättigungswert dagegen erst bei sehr viel größeren Beleuchtungsstärken erreicht, entsprechend der sehr viel größeren Anzahl elektronenabgabefähiger Zentren.

Im Verlauf der n_1- und n_0-Werte können wir 3 Abschnitte unterscheiden. Im Gebiet I kleiner Beleuchtungsstärken steigt das Verhältnis $n_1 : n_0$ nur langsam und nähert sich bei extrem kleinen Beleuchtungen dem Wert 1. Im Gebiet II mittlerer Beleuchtungsstärken ist n_0 nahezu konstant und n_1 steigt linear mit der Beleuchtungsstärke. Dementsprechend steigt die Zellenspannung nach folgender logarithmischer Beziehung:

$$V_{II} = 0{,}0577 \lg kL ,$$

worin k eine Zellenkonstante ist.

Fig. 32.
Leerlaufspannung in Abhängigkeit von Logarithmus der Beleuchtungsstärke für 2 Se-Photoelemente I und II

Im Gebiet III nähert sich n_1 dem Sättigungswert und wird im Grenzfall N_1, so daß hierfür die Maximalspannung:

$$V_{III} = 0{,}0577 \lg \frac{N_1}{N_0}$$

erreicht wird, ein Wert, der durch den Quotienten der photoelektrischen Zentren in Isolier- und Halbleiterschicht bestimmt wird.

Außer der Prüfung des Grenzwertes V_{III} für hohe Beleuchtungsstärken besteht weiterhin die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Photo-EMK von der Beleuchtungsstärke im Bereich mittlerer Beleuchtung experimentell zu bestimmen. Nach der Theorie des Photoelektronenkonzentrationselementes soll in diesem Bereich eine logarithmische Abhängigkeit der EMK von der Beleuchtungsstärke bestehen. Entsprechende Messungen an einem Selenphotoelement im Bereich von 1—1000 Lux sind in Fig. 32 wiedergegeben. Wie hieraus hervorgeht, ist nach Kurve I eine völlige Übereinstimmung vorhanden. Für diese Messungen wurde eine Zelle mit sehr hochohmiger Isolierschicht gewählt, so daß bereits bei kleinen Beleuchtungsstärken

die Elektronenkonzentration in der Isolierschicht einen Sättigungswert erreicht. Bei Zellen mit niederem Widerstand (Kurve II) erreicht n_0 erst bei Beleuchtungsstärken von einigen hundert Lux einen Sättigungswert, so daß erst von dieser Stelle ab der lineare Verlauf in logarithmischer Darstellung einsetzt, während bei kleinen Beleuchtungsstärken die Spannung annähernd linear mit der Beleuchtungsstärke wächst.

Die Photo-EMK in Abhängigkeit vom Logarithmus der Beleuchtungsstärke für einen größeren Bereich besitzt demnach den in Fig. 33 schematisch dargestellten Verlauf. Auch hier lassen sich drei Abschnitte unterscheiden, ein unterer Teil I, ein mittlerer Teil II mit einer linearen Abhängigkeit der Photo-EMK vom Logarithmus der Beleuchtung und ein III. Teil der Sättigung. Wir haben einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf wie bei photographischen Schwärzungskurven.

Fig. 33.
Schematischer Verlauf der Leerlaufspannung eines Photoelementes in Abhängigkeit von Logarithmus der Beleuchtungsstärke

Zur Verdeutlichung wollen wir noch als konkretes Beispiel Cu_2O–V-Zellen betrachten. Wir haben gesehen, daß bei Cu_2O–V-Zellen eingelagerte Cu-Atome die photoelektrisch wirksamen Zentren sind. Ihre Anzahl in der photoelektrisch wirksamen Halbleiterschicht sei N_1. Bei einer Beleuchtungsstärke L geben n_1 dieser Cu-Atome ein Elektron ab und gehen hierdurch in $Cu^{\cdot}$-Ionen über, so daß $(N_1 - n_1)$ Cu-Atome verbleiben.

In der Zeit $d\,t$ entstehen aus diesen $(N_1 - n_1)$ Cu-Atomen durch die Beleuchtungsstärke L unter Abspaltung von Photoelektronen:

$$a_1\,(N_1 - n_1)\,L\,d\,t\ \text{Cu}^{\cdot}\text{-Ionen} \tag{1}$$

(hierbei sind a_1 ebenso wie später b_1 Materialkonstanten). Ferner wird angenommen, daß die Anzahl derjenigen der n_1 Cu-Ionen, die in der Zeit $d\,t$ durch Anlagerung eines Elektrons wieder zu neutralen Cu-Atomen werden, gleich:

$$b_1\,n_1\,dt \tag{2}$$

ist. Im Gleichgewichtszustand muß die Menge der entstehenden Cu-Ionen und der wieder rückgebildeten Cu-Atome gleich sein, so daß hieraus folgt:

$$a_1 (N_1 - n_1) L\,dt = b_1 n_1\,dt$$

$$n_1 = \frac{a_1 L N_1}{a_1 L + b_1} \qquad n_1 = \frac{N_1}{1 + \frac{c_1}{L}} \tag{3}$$

wobei zur Abkürzung $c_1 = \frac{b_1}{a_1}$ gesetzt wurde.

Für die Isolierschicht erhält man analog:

$$n_0 = \frac{N_0}{1 + \frac{c_0}{L}} \tag{3}$$

für den Quotienten $\frac{n_1}{n_0}$ ergibt sich daraus

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{N_1}{N_0} \frac{1 + \frac{c_0}{L}}{1 + \frac{c_1}{L}} \tag{4}$$

und nach der Theorie des Konzentrationselementes

$$V = 0{,}0577 \lg \frac{N_1}{N_0} \frac{1 + \frac{c_0}{L}}{1 + \frac{c_1}{L}} \tag{5}$$

Da für die Beleuchtungsstärke Null auch die Spannung Null wird, erhalten wir als Bestimmungsgleichung für die Konstanten:

$$\lg \frac{N_1}{N_0} \frac{L + c_0}{L + c_1} = 0\,; \qquad \frac{N_1}{N_0} \frac{L + c_0}{L + c_1} = 1\,; \qquad \frac{N_1}{N_0} = \frac{c_1}{c_0}\,; \tag{6}$$

ist $N_1 \gg N_0$, so wird auch $c_1 \gg c_0$.

Gleichung (5) gibt im gesamten Bereich die Abhängigkeit der Photospannung von der Beleuchtungsstärke wieder.

Im Bereich mittlerer Beleuchtungsstärken ist jedoch angenähert:

$$1 + \frac{c_0}{L} \approx 1 \text{ und } 1 + \frac{c_1}{L} \approx \frac{c_1}{L}$$

da nach Gleichung (6) $c_1 \gg c_0$ ist.

Für diesen Bereich wird die Gleichung (5) angenähert:

$$V = 0{,}0577 \lg \frac{N_1}{N_0} \frac{1}{\frac{c_1}{L}} = 0{,}0577 \lg k L\,, \tag{7}$$

worin $k = \frac{N_1}{c_1 N_0} = \frac{1}{c_0}$ ist.

Es ergibt sich also, wie wir bereits dargestellt haben, eine logarithmische Abhängigkeit der Photospannung von der Beleuchtungsstärke. Für große Beleuchtungsstärken, d. h. für den Bereich III folgt:

$$\lim_{L=\infty} \frac{n_1}{n_0} = \frac{N_1}{N_0} \lim \quad 1 + \frac{c_0}{L} \quad \frac{N}{N_0} \tag{8}$$

und für die Maximalspannung $E = 0{,}0577 \lg \frac{N_1}{N_0}$, d. h. die Spannung ergibt sich aus der Maximalzahl freier Elektronen in Halbleiter- und Isolierschicht entsprechend der Anzahl der Gitterstörstellen so, wie wir auch zu Eingang unserer Betrachtungen gesehen haben.

Bei vorliegender Ableitung haben wir angenommen, daß die Anzahl der Gitterstörstellen in Isolierschicht und Halbleiterschicht verschieden ist. Diese Annahme ist jedoch, wie wir nunmehr zeigen wollen, für das Zustandekommen einer Photo-EMK in Halbleitern nicht erforderlich. Wir können nach den gleichen Vorstellungen ebenfalls die Photo-EMK erklären bei Zellen mit homogenem Halbleiter, in denen das Konzentrationsgefälle der Elektronen lediglich durch die unterschiedliche Beleuchtungsstärke in verschiedenen Schichten des Halbleiters entsteht. Wir kommen damit zur Berechnung der Photo-EMK in Kristallphotozellen. Ist L die Beleuchtungsstärke in der Vorderschicht des Kristalls, so erhalten wir analog für:

$$n = \frac{N}{1 + \frac{c}{L}}$$

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß der Kristall groß ist bzw. die Lichtabsorption im Kristall so hoch wird, daß die Beleuchtungsstärke an der Rückseite des Kristalles verschwindend klein ist. Die Konzentration der freien Elektronen an dieser Seite ist dann unabhängig von der Beleuchtungsstärke allein durch eine Materialkonstante m gegeben. Wir erhalten somit für die Photo-EMK

$$V = 0{,}0577 \lg \frac{N}{\left(1 + \frac{c}{L}\right) m}$$

und für $L = \infty$

$$V = 0{,}0577 \lg \frac{N}{m}$$

d. h. auch hier ist die maximale EMK durch die Konzentration der Gitterstörstellen des Kristalles gegeben, so daß ein idealer Kristall ohne Gitterstörstellen überhaupt keine Photo-EMK aufweist.

Ebenfalls in Analogie zu den Isolierschichtzellen ergibt sich auch hier in Übereinstimmung mit dem Experiment für mittlere Beleuchtungsstärken ein linearer Anstieg der EMK mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke.

Wir finden somit weitgehend dieselbe Gesetzmäßigkeit für Kristall- und Isolierschichtzellen, lediglich mit dem Unterschied, daß das Elektronenkonzentrationsgefälle bei den Kristallzellen durch die verschiedene Beleuchtungsstärke an Vorder- und Rückseite des Kristalles erzielt wird und bei Isolierschichtzellen dagegen durch die niedere Konzentration photoelektrisch wirksamer Zentren in der Isolierschicht. Dementsprechend fließen bei den Kristallzellen die Photoelektronen in Richtung des Lichtes von der Vorderseite nach der Rückseite des Kristalles, von der Eintrittsstelle des Lichtes, an der die Zahl der emittierten Elektronen am größten ist, zur Rückseite mit geringer Lichtintensität und entsprechend geringerer Elektronenkonzentration. Bei den Halbleiterphotozellen mit vorderer Isolierschicht (Vorderwandzellen) befindet sich dagegen die Schicht niederer Elektronenkonzentration gerade umgekehrt an der Vorderseite des Halbleiters und dementsprechend erfolgt der Elektronenfluß in umgekehrter Richtung. Wir finden somit, daß die Richtung des Lichtes sekundärer Natur ist, und daß die Richtung des Photostromes lediglich durch die Lage der Schicht geringster Elektronenkonzentration bestimmt wird. Es besteht daher die Möglichkeit, bei einer Kristallzelle die Stromrichtung dadurch zu ändern, daß an der beleuchteten Vorderseite eine Vorderelektrode mit Isolierschicht durch geeignete Kathodenzerstäubung aufgebracht wird. Auch bei Kristallen mit Einschlüssen und inneren Spaltflächen, die als Isolierschicht wirken, findet man, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie des Elektronenkonzentrationselementes, eine Umkehr in der Richtung des Photostromes.

Unsere Auffassung der Halbleiterphotozellen als Elektronenkonzentrationselement gestattet jedoch noch weitere Aussagen über Photo-EMK und Photostrom.

Wir haben gesehen, daß die normale Photo-EMK bei Isolierschichtzellen bestimmt wird durch das Konzentrationsverhältnis der Elektronen in Isolierschicht und Halbleiterschicht, entsprechend den dort vorhandenen Emissionszentren, bei Kristallzellen dagegen durch das Verhältnis der Emissionszentren an der Eintrittsstelle des Lichtes und der geringen Elektronenkonzentration an der unbeleuchteten Rückwand. In der Isolierschicht sind keine oder nur wenige Emissionszentren vorhanden, die zu einer Erhöhung der Elektronenkonzentration durch das Licht führen. Auf der Rückseite des Kristalles sind zwar Emissionszentren vorhanden, aber kein Licht, das Elektronen auslöst. Die Photo-EMK beider Zellenarten ist daher, so wie es auch die Erfahrung zeigt, bei Kristall- und Isolierschichtzellen nicht wesentlich verschieden.

Sehr verschieden ist jedoch der Photostrom in Kristall- und Isolierschichtzellen, da in Kristallzellen der Bahnwiderstand des Halbleiters groß ist, entsprechend der großen Schichtdicke des Kristalles, bei Isolierschichtzellen ist dagegen der Bahnwiderstand der geringen Schichtdicke entsprechend sehr viel geringer und dementsprechend der Photostrom stärker. Der Photostrom wird dann am größten sein, wenn die Lichtabsorption im Halbleiter so groß wird, daß bereits in einer sehr dünnen Schicht nahezu alles Licht absorbiert wird und der Diffusionsweg der Photoelektronen nahezu dieser Schichtdicke entspricht. In diesem Falle fließen alle lichtelektrisch ausgelösten Elektronen als äußerer Photostrom, und es wird das volle Quantenäquivalent erreicht werden.

Die Elektronendiffusionstheorie führt somit den Halbleiterphotoeffekt auf den inneren Photoeffekt zurück und erklärt die selbständige Photo-EMK als Diffusionspotential eines Elektronenkonzentrationselementes. Eine Berücksichtigung der Lichtrichtung und Sperrschicht ist bei dieser Betrachtung nicht erforderlich und auch keine unmittelbare Beziehung zwischen Lichtfrequenz und Photospannung nach der EINSTEIN'schen Gleichung. Wohl erfolgt die primäre Auslösung der Photoelektronen nach dem photoelektrischen Grundgesetz, die äußere Photo-EMK der Zelle entspricht jedoch dem Potential eines Elektronenkonzentrationselementes. Auch hier finden wir eine Parallele zu den bereits mehrfach zum Vergleich herangezogenen galvanischen Elementen, nur daß bei diesen die Ionen und bei den Photoelementen unmittelbar die Elektronen das Konzentrationsgefälle bewirken.

3. Kapitel

Die physikalischen Eigenschaften der Halbleiterphotozellen

1. Die Zellencharakteristik

Photostrom, Photospannung und Zellenwiderstand in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke

Wir haben bereits im letzten Abschnitt den Verlauf der Leerlaufspannung eines Photoelementes in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke als Potential eines Elektronenkonzentrationselementes berechnet und gefunden, daß im Bereich mittlerer Beleuchtungsstärken die Photo EMK linear mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke ansteigt, im Bereich kleiner Beleuchtungsstärken dagegen nahezu linear wächst und sich bei hohen Beleuchtungsstärken einem Grenzwert nähert. Weiterhin wurde erwähnt, daß der primäre Photostrom J linear mit der Beleuchtungsstärke ansteigt. Wir wollen in diesem Abschnitt nunmehr sehen, wie weit die experimentellen Tatsachen hiermit übereinstimmen und den genauen Verlauf des Photostromes, der Photospannung und des Zellenwiderstandes in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke kennenlernen.

Fig. 34.
Leerlaufspannung e_∞ und Kurzschlußstrom i_0 eines Selen-Photoelementes Type S 50 Nr. 400 (10 cm² lichtempfindliche Oberfläche)

In Fig. 34 haben wir den Photostrom, der als Kurzschlußstrom gemessen wurde, und die Leerlaufspannung für ein Selenphotoelement (System Elektrocell, Type S 50) dargestellt und die nach obigen Voraussetzungen berechneten Werte gestrichelt eingetragen. Wie wir sehen, stimmen die Werte für die Photospannung vollständig mit den berechneten Werten überein, während der Photostrom bei hohen Beleuchtungsstärken erheblich vom linearen Verlauf abweicht. Vorstehende Messungen beziehen sich auf den Kurz-

schlußstrom i_0 und die Leerlaufspannung e_∞, d. h. den Photostrom bei verschwindendem äußeren Widerstand und die Leerlaufspannung bei unendlichem Widerstand. Wesentlich verschieden sind die Ergebnisse bei endlichem Widerstand. So wie aus Fig. 35 ersichtlich,

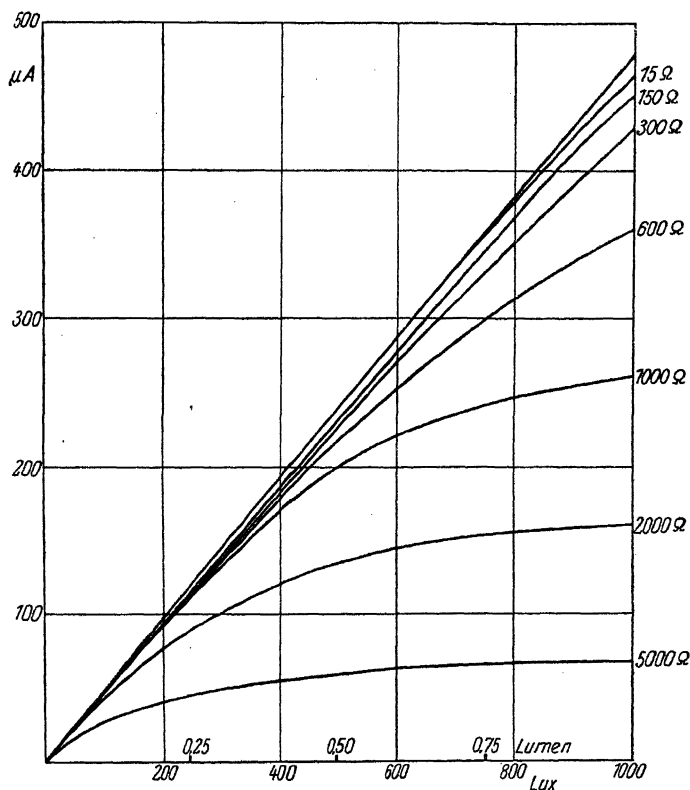



Fig. 35.

Photostrom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und dem äußeren Widerstand. Für ein Se-Photoelement Type S 50 Nr. 400

weicht der Photostrom mit zunehmendem äußeren Widerstand immer mehr vom linearen Verlauf ab und zeigt bei sehr hohen Außenwiderständen einen ähnlichen Verlauf wie die Leerlaufspannung. In Fig. 36 haben wir die Zellenspannung für verschiedene äußere Widerstände dargestellt und ersehen hieraus, daß die Zellenspannung ebenso wie der Photostrom bei kleinen Außenwiderständen nahezu linear ansteigt und sich bei zunehmendem Außenwiderstand immer mehr dem logarithmischen Verlauf nähert.

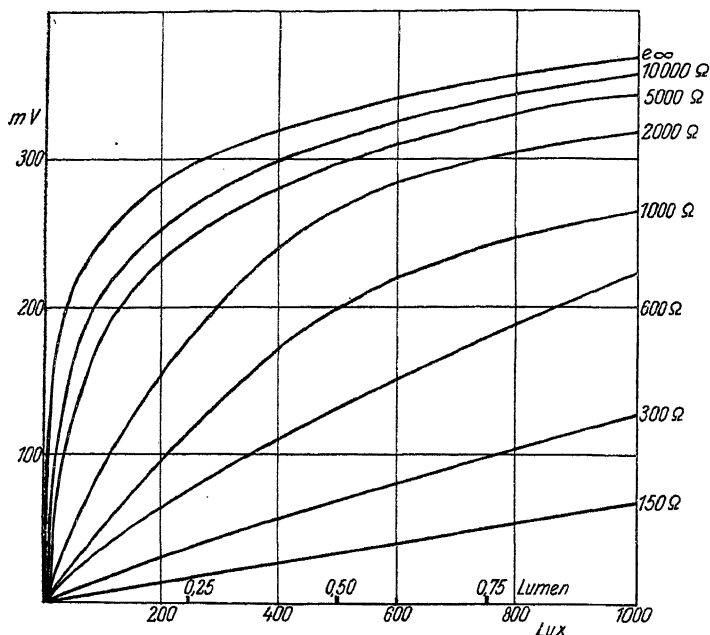



Fig. 36.
Photospannung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und dem äußeren Widerstand. Für ein Se-Photoelement Type S 50 Nr. 400

Um diese verwickelten Abhängigkeiten bei endlichem äußeren Widerstand zu verstehen, wollen wir den Verlauf des primären Photostromes in der Zelle und im äußeren Stromkreis näher untersuchen und machen uns hierfür ein Ersatzschaltbild der Zelle. Am einfachsten im Aufbau sind die Kristallphotozellen und dementsprechend einfach ihr Ersatzschaltbild (Fig. 37a).

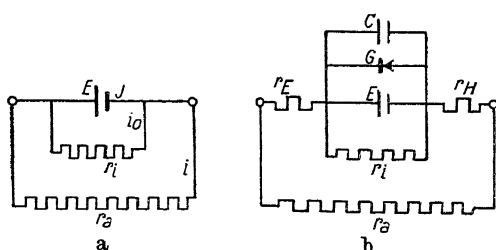



Fig. 37.
Ersatzschaltbild eines Photoelementes
a) Kristallphotozelle b) Isolierschichtzelle

Nach der Elektronendiffusionstheorie wirkt der belichtete Kristall wie ein Konzentrationselement, das wir in unserem Ersatzschaltbild durch das übliche Symbol eines Elementes E dargestellt haben. Parallel zur Stromquelle liegt der innere Widerstand r_i des

Kristalles. Wir stellen nunmehr die Frage nach dem äußeren Photostrom i in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke L und dem äußeren Widerstand r_a.

Aus dem Ersatzschaltbild ist ersichtlich, daß sich der primäre Photostrom J über den inneren Widerstand r_i und den äußeren r_a verzweigt, so daß

$$\frac{i_0}{i} = \frac{r_a}{r_i} \tag{1}$$

wird. Ist der innere Widerstand r_i groß gegen r_a, so wird der innere Photostrom i_0 klein, so daß nahezu der gesamte primäre Photostrom durch den äußeren Stromkreis fließt.

Da weiterhin die Beziehung besteht:

$$J = i + i_0, \tag{2}$$

$$J = J_0 \cdot L, \tag{3}$$

ergibt sich hieraus die von uns gesuchte Abhängigkeit:

$$i = \frac{J_0 L}{1 + \frac{r_a}{r_i}}. \tag{4}$$

Wird r_i groß gegen r_a, d. h. ist der Außenwiderstand verschwindend klein, so nähert sich der Nenner vorstehender Gleichung dem Wert 1, und der äußere Photostrom steigt linear mit der Beleuchtungsstärke. Diese Darstellung bedarf jedoch noch einer Ergänzung. Der innere Widerstand r_i ist nämlich nicht konstant, sondern von der Beleuchtungsstärke abhängig.

Für Isolierschichtzellen müssen wir unser Schaltbild noch wesentlich ergänzen. Bei Isolierschichtzellen bildet sich das Potentialgefälle in der äußerst dünnen Isolierschicht aus, so daß eine beträchtliche Kapazität C zwischen Vorderelektrode und Halbleiter vorhanden ist (Fig. 37b). Weiterhin haben wir das unipolare Verhalten der Halbleiterschicht zu berücksichtigen, das wir in unserem Ersatzschaltbild durch das Symbol eines Gleichrichters G angedeutet haben, und schließlich dürfen wir den Widerstand r_E der lichtdurchlässigen Vorderelektrode und des Halbleiters r_H nicht außer acht lassen.

Bei Gleichstrommessungen, die uns in diesem Abschnitt lediglich interessieren, können wir jedoch die kapazitiven Einflüsse unberücksichtigt lassen und ebenso das unipolare Leitvermögen der Isolierschicht, das, wie wir im vorigen Kapitel gesehen haben, für den

Halbleiterphotoeffekt nicht wesentlich ist. Es genügt daher, wenn wir Formel 4 durch r_E und r_H erweitern. Wir erhalten somit:

$$i = \frac{J_0 L}{1 + \frac{r_a + r_E + r_H}{r_i}} . \qquad (5)$$

Hieraus folgt aber, daß die wahren Kurzschlußströme überhaupt nicht bestimmbar sind, da auch bei äußerem Kurzschluß der Widerstand der Ableitungselektrode und der Halbleiterwiderstand (die zusammen etwa 10—100 Ohm betragen) als Vorwiderstand für die innere Stromquelle wirken. Es hat daher auch keinen Sinn, bei der Bestimmung des Kurzschlußstromes mit dem äußeren Widerstand unter einige Ohm herunterzugehen oder Kunstschaltungen anzuwenden, die eine Bestimmung des Photostromes beim äußeren Widerstand Null ermöglichen. Es besteht somit überhaupt keine strenge Linearität zwischen äußerem Photostrom und Beleuchtungsstärke. Hierdurch wird die bereits zuvor erwähnte und in Fig. 34 dargestellte Abweichung des Kurzschlußstromes vom linearen Verlauf verständlich und auch, daß diese Abhängigkeit bei zunehmender Beleuchtungsstärke wächst, da r_i mit der Beleuchtungsstärke sinkt und hierdurch der Quotient der Widerstände größer wird.

Wir finden somit, daß Photostrom und Photospannung wesentlich vom Zellenwiderstand abhängen, so daß der Verlauf dieses Widerstandes in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke mit zu den charakteristischen Eigenschaften der Zellen gehört.

Zur Vereinfachung der Berechnung des Zellenwiderstandes wollen wir r_E und r_H als klein gegen r_i annehmen, was für kleine und mittlere Beleuchtungsstärken und größere Außenwiderstände hinreichend genau zutrifft. Wir lösen somit Formel 4 nach r_i auf und erhalten

$$r_i = \frac{i\, r_a}{J_0 L - i} . \qquad (6)$$

Hiernach ist der Zellenwiderstand weitgehend von der Beleuchtungsstärke und auch vom Außenwiderstand abhängig. Dies hat zweierlei Ursache. Einmal haben wir bei unseren Berechnungen r_E und r_H vernachlässigt, die zum Außenwiderstand hinzugerechnet werden müßten. Weiterhin haben wir bei der Berechnung nicht das unipolare Leitvermögen berücksichtigt, wonach der innere Widerstand von der Zellenspannung abhängt. Um den Einfluß der Vorwiderstände r_E und r_H bei der Widerstandsbestimmung möglichst klein zu halten, ist es zweckmäßig, die Widerstandsmessungen bei

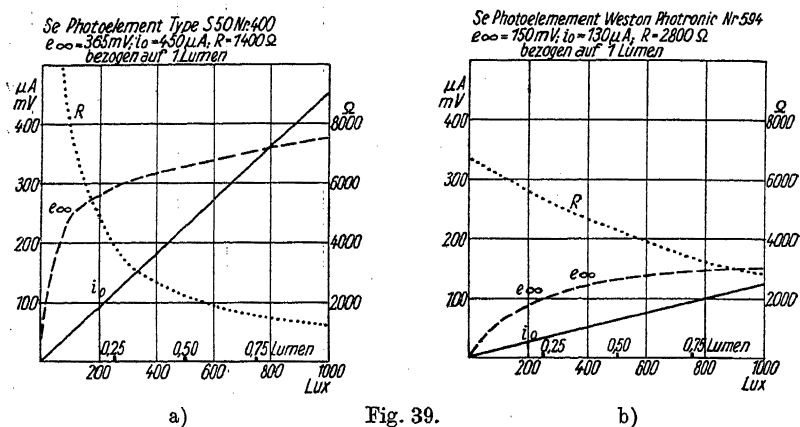
einem größeren Außenwiderstand von etwa 1000 Ohm auszuführen. Dieser Widerstandswert liegt außerdem in dem Bereich praktisch vorkommender Werte.

Wir erwähnen jedoch auch noch eine andere Methode der Widerstandsbestimmung, die den Vorteil besonderer Einfachheit hat und sich daher für praktische Messungen eignet. Nach dieser Methode wird der Photostrom mit einem niederohmigen Instrument gemessen, d. h. der Kurzschlußstrom der Zelle bestimmt und dann der äußere Widerstand ermittelt, für den der Photostrom auf die Hälfte sinkt. Besitzt die Zelle kein unipolares Leitvermögen, so entspricht der so bestimmte äußere Widerstand genau dem Widerstand der Zelle. Aber selbst bei unipolarem Leitvermögen zeichnet sich der so bestimmte Widerstandswert dadurch aus, daß er den günstigsten äußeren Anpassungswiderstand zur Erzielung maximaler Leistung darstellt. Außerdem entspricht die so ermittelte Widerstandsangabe dem äußeren Widerstand, mit dem die Messung durchgeführt wurde und gestattet somit einen Anschluß an die nach Formel (6) bestimmten Widerstände. Man wird jedoch stets berücksichtigen, daß die nach vorstehender Formel oder obigem Verfahren bestimmten Widerstände nur Scheinwiderstände sind, die begrenzt werden von dem reellen hohen Widerstand der Isolierschicht und dem niederen Elektroden- und Halbleiterwiderstand. In dem dazwischen liegenden Bereich wird sich ähnlich wie bei einem Gasentladungsrohr ein Scheinwiderstand ergeben, der vom Elektronenfluß abhängt.

Fig. 38.
Widerstand und Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Beleuchtungsstärke. Für ein Se-Photoelement Type S 50 Nr. 400 Nach B.

Um den Verlauf des Widerstandes in einem großen Bereich zu übersehen, haben wir in Fig. 38 den Zellenwiderstand R in kΩ (1000 Ohm) gegen den Logarithmus der Beleuchtungsstärke aufgetragen. Wie ersichtlich, ändert sich der Widerstand in einem größeren Bereich linear mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke und nähert sich, wie genaue Untersuchungen gezeigt haben, bei sehr kleinen Beleuchtungsstärken einem festen Grenzwert von

150 kΩ und bei sehr hohen Beleuchtungsstärken einem unteren Grenzwert von 60 Ohm. Die Leerlaufspannung der gleichen Zelle steigt dagegen von etwa 100 Lux ab genau linear mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke.

Zusammenfassend finden wir, daß für die Charakterisierung einer Zelle Kurzschlußstrom, Leerlaufspannung und Widerstand in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke bekannt sein muß. In Fig. 39a und b sind dementsprechend die charakteristischen Kurven für ein

a) Fig. 39. b)

Zellencharakteristik. Nach B. LANGE

Selenphotoelement Type S 50 und für ein amerikanisches Selenphotoelement (Photronic cell Nr. 594) dargestellt. An Stelle der Charakteristik genügt der Kürze halber vielfach die Angabe der Leerlaufspannung, des Kurzschlußstromes und des Widerstandes für eine bestimmte Beleuchtungsstärke. Auf Grund vieler praktischer Messungen erwies sich für diese Angaben eine Beleuchtungsstärke von 1000 Lux als zweckmäßig. Einmal sind hierfür Strom und Spannung genügend groß und mit einfachen Instrumenten bestimmbar. Weiterhin wächst bis 1000 Lux der Kurzschlußstrom hinreichend linear mit der Beleuchtung und außerdem gilt für diesen Bereich die lineare Abhängigkeit der Leerlaufspannung vom Logarithmus der Beleuchtungsstärke, so daß aus dem Wert für 1000 Lux Strom und Spannung für einen größeren Bereich berechenbar sind. Die derart bestimmten charakteristischen Daten für 1000 Lux (1 Lumen) sind in der Unterschrift von Fig. 38a und b ebenfalls angegeben. Zweckmäßiger ist es aber, die Angaben nicht auf die Beleuchtungsstärke, sondern auf den Lichtstrom in Lumen zu beziehen, einmal, da die

Einheit für die Beleuchtungsstärke in verschiedenen Ländern nicht einheitlich ist und außerdem, da durch die Angabe in Lumen gleich zeitig die Zellenfläche mit berücksichtigt wird. Da die Oberfläche der zumeist benutzten Zellen (Type S 50) etwa 10 cm² beträgt, entspricht außerdem die Messung bei 1 Lumen einer Beleuchtungsstärke von 1000 Lux.

Fig. 40.
Photostrom und Photospannung einer Cu_2O-Kristallzelle. Nach DEMBER

Unser Bild über die physikalischen Eigenschaften der Photoelemente hinsichtlich der Abhängigkeit des Photostromes und der Photo-EMK von der Beleuchtungsstärke wollen wir noch ergänzen durch Messungen von H. DEMBER (39) an Cu_2O-Kristallphotozellen, die in Fig. 40 wiedergegeben sind und durch Messungen von FINK (69)

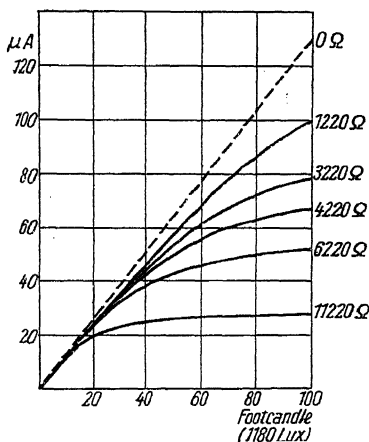



Fig. 41.
Photostrom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und dem Widerstand. Für eine elektrolytische Cu_2O-Zelle. Nach FINK u. ALPERN

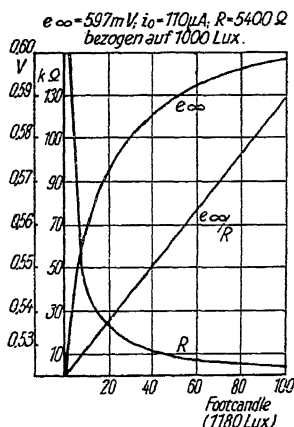



Fig. 42.
Charakteristik einer elektrolytischen Cu_2O-Zelle. Nach FINK und ALPERN. Im Unterschied zu trockenen Photoelementen besitzt bereits die verdunkelte Zelle eine Spannung von etwa 0,52 Volt

und ALPERN an elektrolytischen Cu_2O-Zellen mit Bleianode in Bleinitrat.

Besonders Fig. 41 zeigt sehr deutlich die Verringerung des Photostromes bei zunehmendem äußeren Widerstand, so daß wir auch für Kristallphotoelemente und Becquerelzellen genau den gleichen charakteristischen Verlauf wie bei Isolierschichtzellen finden.

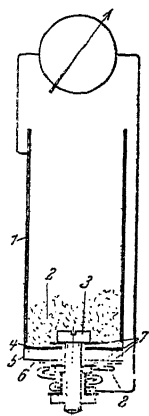



Fig. 43. Demonstrationsversuch von H. TEICHMANN für den Nachweis der Temperaturabhängigkeit einer Cu_2O-H-Zelle

2. Die Temperaturabhängigkeit des Photostromes und der Photospannung

Die ersten Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Halbleiterphotoeffektes an Cu_2O-Hinterwandzellen wurden von H. TEICHMANN (55) veröffentlicht. TEICHMANN beschreibt einen eindrucksvollen Demonstrationsversuch (Fig. 43), bei dem die Zelle am Ende eines Messingrohres befestigt ist, welches mit flüssiger Luft gefüllt wird. Die Belichtung der Zelle erfolgt mit einer 500 Watt Lampe. Schaltet man die Lampe ein, so zeigt das Galvanometer einen Strom, der langsam mit der Erhöhung der Temperatur der Zelle durch die Wärmestrahlung der Lampe abnimmt. Bei Abkühlung der Zelle mit flüssiger Luft erfolgt dagegen ein rasches Anwachsen des Photostromes auf den 3—4fachen Wert und bei weiterer Abkühlung eine schnelle Abnahme des Photostromes auf den Wert Null und sogar eine Umkehr der Stromrichtung. Ist die flüssige Luft verdampft, so wiederholt sich bei Erwärmung durch die Lampenstrahlung der Vorgang in umgekehrtem Sinne. Nach TEICHMANN liegt das Maximum des Photostromes bei einer Temperatur von ungefähr -108^0.

So schön dieser Demonstrationsversuch auch aussieht, so unangenehm ist die hieraus zu ziehende Folgerung für eine Anwendung dieser Cu_2O-Zellen für photometrische Messungen; denn nach diesem Befund besteht die Gefahr, weniger die Beleuchtung und mehr die Temperatur der Zelle zu messen. Es waren daher genauere Messungen über die Temperaturabhängigkeit des Halbleiterphotoeffektes dringend erwünscht. Derartige Messungen wurden von B. LANGE (70) mit der in Fig. 44 dargestellten Meßeinrichtung für einen größeren

Temperaturbereich von -180 bis $+60^0$ ausgeführt. Als Thermostat diente ein doppelwandiges zylindrisches Kupfergefäß K, das eine elektrische Heizwicklung H trägt und nach außen gut wärmeisoliert ist. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde der Kupfermantel mit flüssiger Luft gekühlt, während er für höhere Temperaturen mit Wasser gefüllt und elektrisch beheizt wurde. Die eine Seite des Kupferrohres wurde zur Wärmeisolation mit Watte und Kork verschlossen, die andere Seite war mit einem aufgekitteten

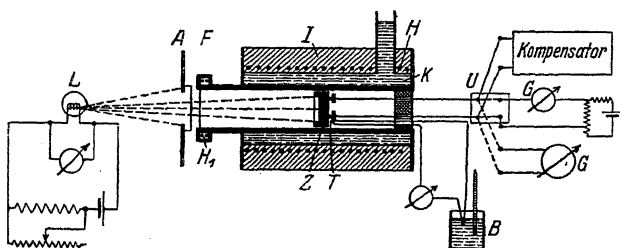



Fig. 44.
Meßeinrichtung für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Halbleiterphotoeffektes im Bereich von $+100$ bis -185^0. Nach B. LANGE

Fenster F versehen, das sich wärmeisoliert an einem Glasrohr befand und elektrisch beheizt wurde, um ein Beschlagen zu verhindern. In der Mitte des Kupferrohres befand sich die Photozelle Z in einer Fassung mit Federring, der einen guten Kontakt auch bei starken Temperaturänderungen gewährt. Die Kurzschlußströme wurden mit einem Spiegelgalvanometer G von 50 Ohm Widerstand und einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ A pro Skt. und die Photospannung mit einem WOLF'schen Kompensator gemessen. Davon unabhängig wurde der Widerstand der Zellen aus Strommessungen bei kleinen äußeren Spannungen bestimmt.

Die Messungen an einer Kupferoxydulhinterwandzelle, die als Vorderelektrode nur einen kathodisch aufgestäubten Goldring besaß, sind in Fig. 45 wiedergegeben. Diese Messungen ergeben, ebenso wie die von TEICHMANN, eine überaus starke Abhängigkeit des Photostromes und der Photospannung von der Temperatur. Nur wird hiernach das Maximum des Photostromes bereits bei -75^0 erreicht und das weitere Abklingen erfolgt nicht so rasch. Außerdem konnte keine Umkehr in der Richtung des Photostromes bei tieferen Temperaturen gefunden werden. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, daß die von TEICHMANN benutzte

Cu_2O-Zelle auf ihrer ganzen Vorderseite eine lichtdurchlässige Kupferelektrode besaß, so daß sich ein Vorderwandeffekt überlagerte, der den raschen Abfall bei -110^0 ebenso wie die von TEICHMANN gefundene Umkehr des Photostromes erklärt. Die gleichzeitige Beobachtung eines Vorderwand- und Hinterwandeffektes an Cu_2O finden wir häufiger, jedoch nur dann, wenn Cu_2O-Zellen mit aufgestäubter Vorderelektrode benutzt werden. Zum Studium des reinen Hinterwandeffektes ist es erforderlich, Zellen ohne Vorderelektrode nur mit einem am Rande befindlichen aufgestäubten Metallring zu benutzen, so wie dieselben für vorstehende Untersuchungen verwendet wurden.

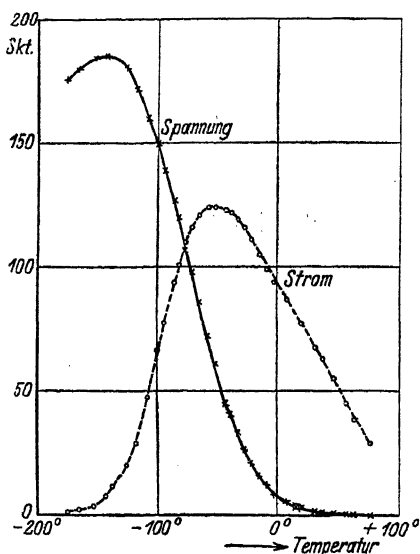



Fig. 45.
Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes einer Cu_2O-H-Zelle.
Spannung 1 Skt. = 2 mV.;
Strom 1 Skt. = 3·
Nach B.

Da die Änderung des Photostromes im Bereich von -20 bis $+80^0$ annähernd linear verläuft und etwa $0{,}86\%$ pro Grad beträgt, kann der Photostrom in diesem Bereich durch die Gleichung

$$i = i_0 (1 + \alpha t)$$

wiedergegeben werden mit einem Temperaturkoeffizienten $\alpha = -0{,}0086$. Bei anderen Zellen wurden Werte gefunden, die bis auf $\alpha = -0{,}0116$ stiegen. Der Durchschnittswert für α ist etwa 0,01, d. h. im Bereich der Zimmertemperatur beträgt die Änderung des Photostromes etwa 1% pro Grad.

Der Anstieg der Photospannung v erfolgte exponentiell mit der absoluten Temperatur für den Bereich bis $T = 150^0$ und läßt sich annähernd durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$v = v_0 \, e^{-\beta T}.$$

Vorstehende Messungen wurden mit dem unzerlegten Licht der Glühlampe ausgeführt, so daß wir hieraus noch nichts über die Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Temperatur erfahren.

Wie aus Fig. 46 hervorgeht, verschiebt sich das Maximum um etwa 30 mμ bei einer Temperaturänderung von $+65$ auf -150^0. Diese Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit des Photoeffektes ist nach B. GUDDEN durch eine Verschiebung der optischen Absorptionskonstante des Cu_2O um 0,17 mμ pro Grad zu erklären.

Wesentlich kleiner ist die Temperaturabhängigkeit der Cu_2O-

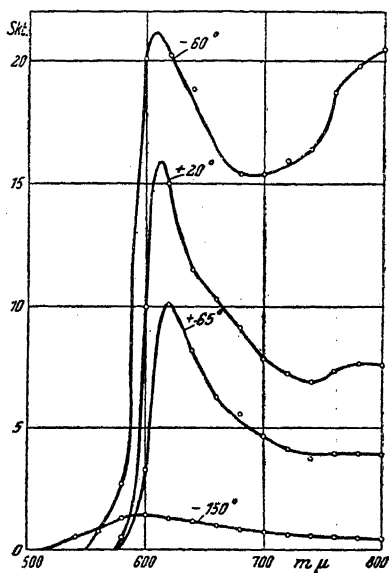



Fig. 46.
Änderung der spektralen Empfindlichkeit einer Cu_2O–H-Zelle mit der Temperatur, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum. Nach B. LANGE

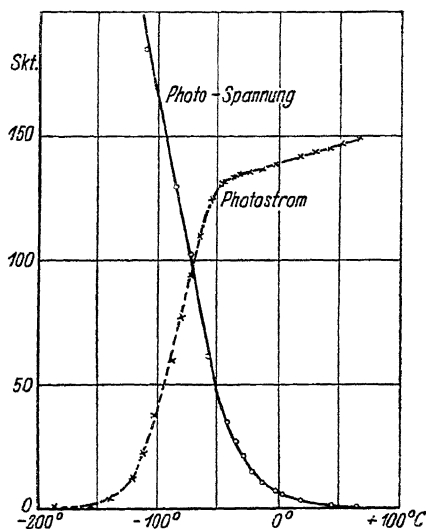



Fig. 47.
Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes einer Cu_2O–V-Zelle.
Spannung 1 Skt. = 2 mV.;
Strom 1 Skt. = $3 \cdot 10^{-8}$ A.
Nach B. LANGE

Vorderwandzellen, die mit der gleichen Meßanordnung bestimmt wurde. Wie aus Fig. 47 hervorgeht, ist die Änderung des Photostromes etwa 10mal geringer, so daß im geradlinigen Bereich von -20 bis $+60^0$ der Temperaturkoeffizient positiv ist und nur 0,001 beträgt.

W. BULIAN (71) hat Cu_2O-Zellen mit kathodisch aufgestäubten lichtdurchlässigen Vorderelektroden aus Gold, Silber, Platin und Nickel bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Fig. 48). BULIAN findet hierbei einen eigenartigen Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Temperaturabhängigkeit. Bei Zimmertemperatur zeigen Zellen mit Silberelektroden weitaus den kleinsten Temperatureinfluß,

während Zellen mit Goldschicht einen viel größeren Temperaturfehler haben. Es ist nicht anzunehmen, daß diese Verschiedenheit durch die nur geringen Unterschiede des Temperaturkoeffizienten des Silbers und Goldes bedingt wird, da dann platinbestäubte Zellen eine noch größere Temperaturabhängigkeit als Goldzellen besitzen müßten, ganz im Gegensatz zu den Meßergebnissen. Da BULIAN nicht mit spektralzerlegtem Licht arbeitete, wird man vermuten, daß, je nach der Filterwirkung des aufgestäubten Materials Vorderwand- und Hinterwandeffekt gleichzeitig auftraten. Da diese beiden Effekte einen entgegengesetzten Temperaturkoeffizienten besitzen, können sie sich auch aufheben. Eine Bestätigung dieser Auffassung erblicken wir in der Umkehr des Photostromes bei der goldbestäubten Zelle (Fig. 48), die unterhalb von 45° den Hinterwand- und über 45° den Vorderwandeffekt zeigt.

Fig. 48.
Temperaturabhängigkeit des Photostromes von Cu_2O–V-Zellen mit verschiedenen Vorderelektroden. Nach BULIAN

Den kleinsten Temperaturfehler haben Selenphotoelemente. Wie aus Fig. 49 ersichtlich, besitzt der Photostrom bei Zimmertemperatur ein flaches Maximum mit einem Temperaturkoeffizienten von etwa 0,0003. Die mit dem Kompensator gemessene Leerlaufspannung weist dagegen eine größere Temperaturabhängigkeit auf, die außerdem, wie aus Fig. 50 hervorgeht, von der Beleuchtungsstärke abhängt. Günstig ist bei Se-Photoelementen die weitgehende Unabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Temperatur (Fig. 51).

Die nach den Messungen von TEICHMANN an Cu_2O-H-Zellen berechtigten Bedenken über ihre Anwendbarkeit für genauere photometrische Messungen bestehen demnach für Se-Photoelemente nicht mehr, da die Temperaturabhängigkeit des Photostromes dieser Zellen kleiner ist als die eines Drehspulgalvanometers mit Kupferwicklung ohne Kompensationswiderstände. Derart günstige Verhältnisse sind jedoch nur bei äußeren Widerständen vorhanden, die klein gegen den Widerstand der beleuchteten Zelle sind. Ist der äußere Widerstand größer, so ergeben sich recht verwickelte Verhältnisse, wie aus Fig. 52 für Messungen an einem Weston Se-Photoelement (Photronic-Zelle) ersichtlich. Hiernach kann bei kleinen Beleuchtungsstärken und kleinen äußeren Widerständen eine Zunahme des Photostromes mit der Temperatur erfolgen, und bei geeigneter Wahl des Widerstandes

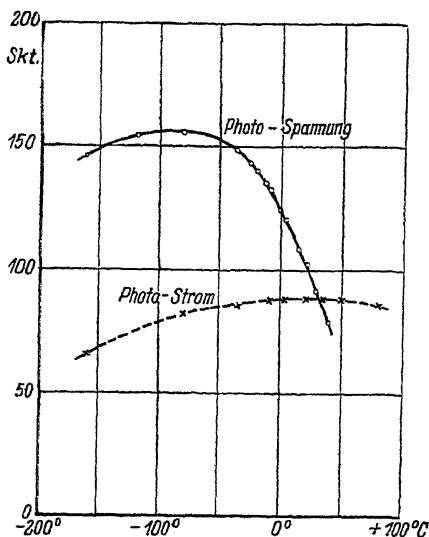



Fig. 49.

Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes eines Se-Photoelementes.
Spannung 1 Skt. = 1 mV.;
Strom 1 Skt. = $3 \cdot 10^{-8}$ A.
Nach B. LANGE

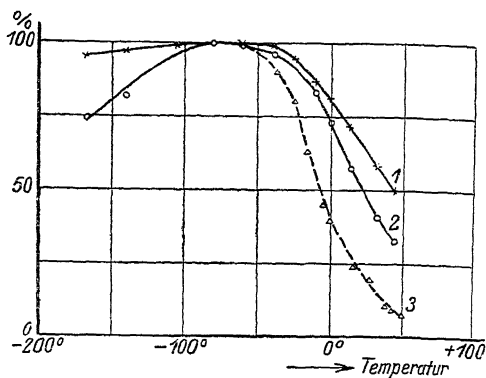



Fig. 50.

Prozentuale Temperaturabhängigkeit der EMK eines Se-Photoelementes bei verschiedenen Beleuchtungsstärken. Kurve 1 = 100 Lux; Kurve 2 = 10 Lux; Kurve 3 = 1 Lux.
Nach B. LANGE

der Temperatureinfluß ganz verschwinden. Bei äußeren Widerständen über 1000 Ohm ist dagegen stets eine Abnahme des Photostromes um etwa 0,8—1,5% pro Grad Temperaturerhöhung vorhanden. Bei einer praktischen Anwendung wird man daher stets zu untersuchen haben, welch äußerer Widerstand bei gegebener Beleuchtungsstärke noch zulässig ist, und wird bestrebt sein, diesen Widerstand so klein als möglich zu halten, da ein kleiner Widerstand nicht nur für eine geringe Temperaturabhängigkeit günstig ist, sondern auch für die lineare Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtungsstärke und, wie wir noch sehen werden, ebenfalls für eine geringe Ermüdung der Zellen.

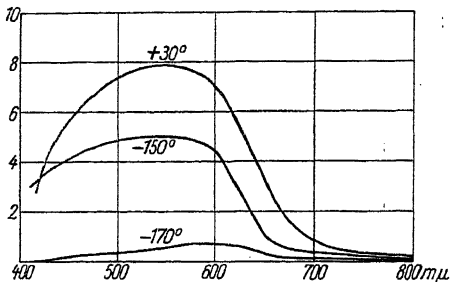



Fig. 51.
Spektrale Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes bei verschiedenen Temperaturen. Nach B. Lange

Die Abhängigkeit des Photostromes von der Temperatur ist jedoch nicht nur meßtechnisch wichtig, sondern interessiert auch für die Bestimmung der Elektronenablösearbeit. Wir erwähnten bereits S. 29 f. die Beziehung zwischen Halbleiterwiderstand und absoluter Temperatur nach der Van't Hoff'schen Gleichung. B. Lange hat

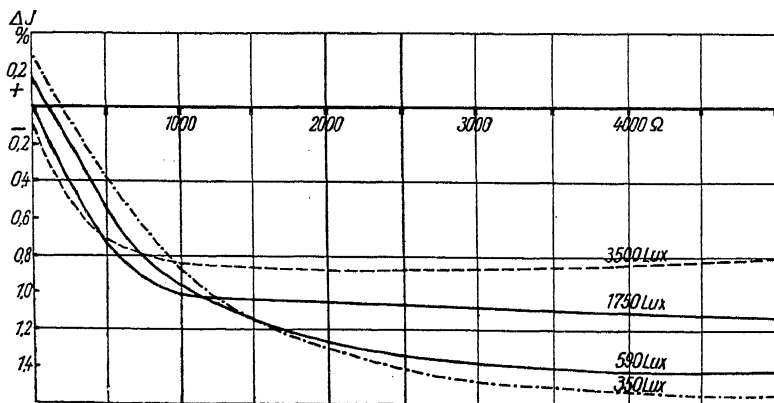



Fig. 52.
Prozentuale Änderung des Photostromes eines Se-Photoelementes (Weston Photronic Nr. 594) in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke und dem äußeren Widerstand. Nach Weston

derartige Messungen an Cu_2O-H-Zellen in einem Temperaturbereich von —180 bis +80° C durchgeführt und hierbei das in Fig. 53 dargestellte Ergebnis erhalten. Die Meßpunkte liegen sehr gut auf einer Geraden, sowie von der VAN'T HOFF'schen Gleichung gefordert. Bei einer Temperatur von —73 ± 5° zeigt die Widerstandsgerade jedoch einen deutlichen Knickpunkt. Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit kann sich dieser Punkt um einige Grade verlagern, wurde aber stets gefunden und ließ sich beliebig oft reproduzieren. Man könnte diesen Knickpunkt durch einen Umwandlungspunkt des Cu_2O erklären. E. ENGELHARD (44), der neuerdings derartige Messungen an Cu_2O wiederholte, fand ebenfalls diesen Knickpunkt und erklärt denselben durch die Annahme, daß die Elektronenablösearbeit keinen fest definierten Wert hat, sondern durch eine Verteilungsfunktion darstellbar ist, so daß die VAN'T HOFF'sche Gleichung entsprechend zu erweitern ist. Es besteht jedoch auch eine dritte Möglichkeit den Knickpunkt in der Widerstandsgeraden zu erklären, nämlich durch zwei verschiedene Ablösearbeiten für das erste und zweite Valenzelektron des Cu-Atoms. Nach unseren Darstellungen (S. 34) über die Halbleitereigenschaften sind Vorderwand- und Hinterwandeffekt erklärbar als Photoeffekt des metallischen Kupferatoms und des einwertigen Kupferions. Nach dieser Auffassung macht sich oberhalb des Knickpunktes ein Vorderwandeffekt bemerkbar, der sich in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund auch darin äußert, daß der Photostrom oberhalb dieser Temperatur abnimmt und nach Messungen TEICHMANN's sogar eine Umkehr der Stromrichtung zeigt. LANGE errechnet aus dem Steigungsmaß der Widerstandsgeraden bis —73° eine Elektronenablösearbeit von 0,25 bis 0,32 Volt und oberhalb von —73° eine nur halb so große Ablösearbeit. Der erste Wert entspricht der Ablösearbeit des zweiten

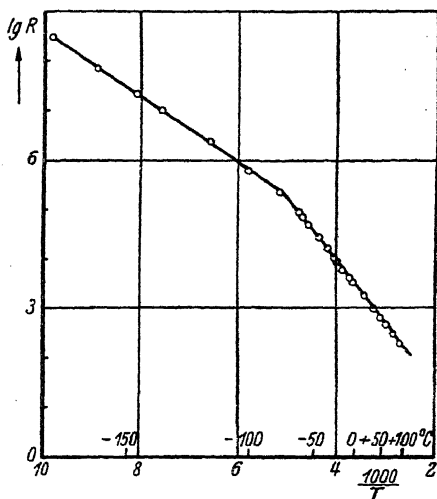



Fig. 53.
Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Cu_2O–H-Zelle. Nach B.

Valenzelektrons (Hinterwandeffekt) und der kleinere Wert der Ablösearbeit des ersten Valenzelektrons (Vorderwandeffekt). W. VOGT (72) hat an einem reinen Cu_2O-Präparat und einem Cu_2O-Einkristall die Elektronenablösearbeit aus der Hallkonstanten bestimmt und hierbei ganz ähnliche Werte erhalten.

Obige Werte wurden aus Widerstandsmessungen der unbeleuchteten Zelle berechnet. Man erhält jedoch dieselben Werte für die Ablösearbeit aus Messungen der beleuchteten Zelle ohne äußere Spannungen. Für Leitungs- und für Photoelektronen besteht demnach die gleiche Ablösearbeit entsprechend unserer Annahme, daß die gleichen Gitterstörstellen die Leitfähigkeit und auch den Photoeffekt verursachen. E. ENGELHARD (44) und B. SCHÖNWALD (73) gelingt auch durch andere Messungen der Nachweis, daß thermisch und lichtelektrisch ausgelöste Elektronen gleiche Weglänge und gleiche Beweglichkeit haben.

Betrachten wir abschließend noch einmal das Gesamtergebnis über die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Photoelemente, so zeigt es sich, daß sowohl ein Anstieg als auch eine Abnahme des Photostromes bei einer Temperaturänderung beobachtbar ist. Nur die Photospannung zeigt stets einen Anstieg bis zu recht tiefen Temperaturen. Dieses recht verschiedene Verhalten ist uns nur verständlich, wenn wir annehmen, daß der primäre Photoeffekt selbst temperaturunabhängig ist und daß der beobachtete Temperatureinfluß lediglich durch sekundäre Vorgänge, insbesondere die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleiters bedingt ist. Eine Bestätigung dieser Annahme finden wir im Verhalten der Grenzwellenlänge, die sich als temperaturunabhängig erweist (vgl. S. 101 f.). Nach der Elektronendiffusionstheorie ist die äußere Photo-EMK durch die Elektronenkonzentration in Isolierschicht und angrenzender Halbleiterschicht bestimmt. Hiernach wird es uns auch verständlich, daß die Photo-EMK mit abnehmender Temperatur steigt. Bei einer Temperaturänderung von 200^0 steigt nämlich die Elektronenbeweglichkeit und die Weglänge um nahezu eine Zehnerpotenz, so daß mehr Elektronen zur Grenzschicht diffundieren und durch die Vergrößerung der Elektronenkonzentration an der Grenzschicht die Photo-EMK bei fallender Temperatur steigt.

3. Die Empfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich

Bei der Abspaltung von Elektronen durch Licht hat man sowohl die Energie wie die Zahl der Elektronen in ihrer Abhängigkeit von

der Lichtwellenlänge untersucht. Beide Fragen finden durch die EINSTEIN'schen Gleichungen eine Beantwortung. Durch die erste EINSTEIN'sche Gleichung $\frac{m}{2} v^2 = h\nu - h\nu_0$ wird die Beziehung zwischen kinetischer Energie der Elektronen und ihre lineare Abhängigkeit von der Lichtfrequenz geregelt. Die zweite EINSTEIN'sche Gleichung $N = \frac{Q}{h\nu}$ besagt, daß die Anzahl der emittierten Elektronen umgekehrt proportional der Frequenz, d. h. linear mit der Wellenlänge ansteigt. Das Experiment hat die erste 1905 von EINSTEIN gemachte Aussage glänzend bestätigt und mit aller Deutlichkeit bewiesen, daß die Photo-EMK unabhängig von der Intensität der Strahlung ist und linear mit der Frequenz ansteigt.

Fig. 54.
Elektronenzahl in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes. Nach R. POHL

Ganz anders steht es bisher mit der zweiten Frage der Abhängigkeit der Elektronenzahl von der Lichtwellenlänge, d. h. der spektralen Empfindlichkeit. Weder die von der zweiten Gleichung geforderte Zunahme der Ausbeute mit Wellenlänge (Fig. 54a), noch die Größenordnung der Quantenausbeute entspricht der Gleichung.

Man hat für die Zahl der Elektronen pro Einheit absorbierter Lichtenergie zwei charakteristische Typen gefunden: Bei der ersten (Fig. 54b) steigt die Zahl der Elektronen kontinuierlich mit der Frequenz des Lichtes: „normaler Photoeffekt". Bei der zweiten (Fig. 54c) zeigt sie in einem engen Wellenbereich ein scharfes, an eine Resonanzkurve erinnerndes Maximum: „selektiver Photoeffekt". Es ist das Verdienst von POHL (74) und GUDDEN (43), in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen zu haben, daß „die Elektronen des selektiven Photoeffektes nicht den Atomen oder Molekülen des festen oder flüssigen Metalles entstammen, sondern dem Metall im Zustande molekularer oder atomarer Verteilung". In diesem Zustand befinden sich beispielsweise Natriumatome im NaCl, das durch Röntgenstrahlung gelb gefärbt ist oder an Grenzflächen von Metall und iso-

lierender Unterlage. Die selektive Wirkung kommt an diesen atomar verteilten Atomen in zweierlei Weise zustande. Entweder durch die optische Absorption entsprechend ihrer Eigenfärbung oder durch optische Absorption, verursacht durch eine geordnete Lagerung der atomaren Oberflächenschicht. In letzterem Falle ist die Lichtabsorption dieser Schicht für die beiden Hauptschwingungsrichtungen polarisierten Lichtes verschieden, und man kann den selektiven Photoeffekt unterdrücken, indem man dem elektrischen Lichtvektor keine zur Metalloberfläche senkrechte Komponente gibt, so wie in Fig. 55 dargestellt.

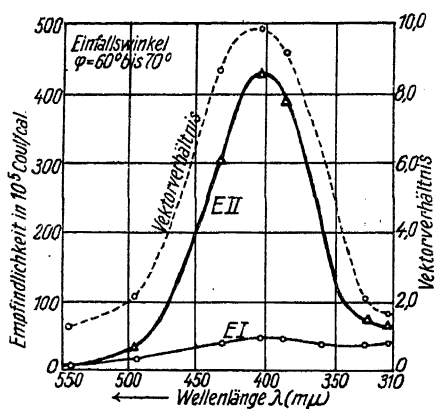



Fig. 55.
Selektiver Photoeffekt einer Kaliumhaut auf Platinspiegel.
Nach SUHRMANN und THEISSING

In beiden Fällen ist somit die optische Absorption der photoelektrischen Zentren für den spektralen Verlauf maßgebend. Man mißt lediglich auf elektrischem Wege das optische Absorptionsspektrum der aktiven Atome oder Moleküle.

Da beim Halbleiterphotoeffekt die eingelagerten Gitterstörstellen als Emissionszentren für Photoelektronen wirken, werden wir von vornherein einen Einfluß gerichteter Oberflächenschichten weniger erwarten. Vielmehr werden wir nach der Auffassung POHL's eine resonanzkurvenartige Empfindlichkeit (Fig. 51c) vermuten, ähnlich wie beim inneren Photoeffekt an gelbverfärbtem Steinsalz mit eingelagerten Natriumatomen. Die experimentellen Ergebnisse entsprechen diesen Erwartungen vollständig.

Die ersten Angaben über die spektrale Empfindlichkeit der Se-Photoelemente hat ULJANIN (19) bereits 1888 gemacht. Für seine Messungen zerlegt er das Licht mit einem Glasprisma oder mit einem Beugungsgitter und mißt die Photoströme für die verschiedenen Spektralgebiete. Hierbei kommt er zu dem Schluß, daß die größte Empfindlichkeit im orangen Teil des Spektrums vorliegt, und daß die Empfindlichkeit nach beiden Seiten des Spektrums abfällt, jedoch stärker nach dem UR als nach dem UV, da er hier mit dem

Gitterspektrographen noch eine verhältnismäßig große Empfindlichkeit nachweisen kann.

Je nachdem, ob man die Untersuchungen mit Kalklicht, Nernststift oder Glühlampe ausführt, wird man jedoch, der spektralen Energieverteilung der angewandten Lichtquelle entsprechend, eine verschiedene Empfindlichkeit finden.

Für genauere Untersuchungen ist es daher unerläßlich, die Photoströme auf ein energiegleiches Spektrum zu beziehen, d. h. für jeden einzelnen Spektralbereich thermoelektrisch oder bolometrisch den Energiegehalt in Kalorien oder Watt zu bestimmen und den im gleichen Spektralbereich gemessenen Photostrom auf die Energieeinheit umzurechnen. Bei Messungen an Alkalizellen ist es üblich, den Photostrom in Coul/cal zu bestimmen. Bei Halbleiterphotozellen wird jedoch nicht der Kurzschlußstrom gemessen, der für die Ausbeute maßgebend ist, sondern der Photostrom, der weitgehend von dem Galvanometerwiderstand abhängt. Man begnügt sich daher vielfach mit einer relativen Angabe der Empfindlichkeit durch den Galvanometerausschlag, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum.

Fig. 56.
Spektrale Empfindlichkeit von Se-Photoelementen, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum. Nach B. LANGE

Derartige Bestimmungen wurden von B. LANGE an mehreren Se-Photoelementen ausgeführt. Wie aus Fig. 56 hervorgeht, zeigen diese drei Zellen so, wie auch bereits von ULJANIN angegeben, ein ausgeprägtes Maximum im Orangen. Um die Unterschiede in der spektralen Empfindlichkeit der verschiedenen Zellen zu verdeutlichen, wurde der bei 600 mμ gemessene Wert gleich 100 gesetzt, und wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die Werte für die einzelnen Spektralbereiche berechnet und der Mittelwert aus einer größeren Meßreihe angegeben. Hiernach liegt das Maximum etwa zwischen 550 und

Tabelle 1

Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Se-Photoelemente, bezogen auf gleiche Empfindlichkeit bei 600 mμ = 100.

λ (mμ)	S_1	S_2	S_3	S_m
425	34,1	27,6	48,5	36,6
450	52,4	55,1	63,5	57,0
475	66,9	67,1	73,0	69,0
500	76,0	76,5	80,0	77,5
525	86,2	86,4	89,4	86,9
550	93,0	93,1	97,2	94,4
575	99,3	99,4	101,5	100,1
600	100,0	100,0	100,0	100,0
625	88,2	88,9	86,7	87,9
650	57,4	59,2	57,3	58,0
675	25,7	29,6	28,6	28,0
700	11,5	12,7	11,0	11,7
725	8,9	9,1	6,2	8,1
750	7,7	7,1	5,6	6,8
775	4,9	3,2	3,6	3,9
800	3,1	3,0	2,1	2,7

Tabelle 2

Gang einer Messung zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum

mμ	II	III	IV	V
400	5,6	1	1	100
425	9,92	3	3	100
450	13,35	7	9	130
475	16,10	14	22	160
500	18,32	24	44	180
525	20,19	38	79	210
550	21,78	60	128	214
575	23,13	86	194	227
600	24,32	120	259	216
625	25,35	156	280	179
650	26,27	201	218	108
675	27,06	257	93	36
700	27,76	322	35	11
725	28,40	396	19	5
750	28,98	471	12	2,5

600 mμ. Zwischen 800 und 1000 mμ setzt die Empfindlichkeitskurve ganz flach ein, erreicht ihr Maximum bei 580 mμ und fällt langsam nach dem UV-Gebiet ab. Nach neueren Messungen beträgt die Empfindlichkeit bei 400 mμ etwa 40%, bei 300 mμ 18% und bei

200 mμ 6%. Wahrscheinlich reicht die Empfindlichkeit noch wesentlich weiter, da Se-Photoelemente auch im Röntgengebiet empfindlich sind.

Wegen der Wichtigkeit der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit sei der genaue Gang einer Messung an Hand einer Tabelle 2 eingehend beschrieben. Die Messungen beziehen sich auf Se-Photoelemente Type S 50 mit Platinvorderelektrode. Sie wurden ausgeführt mit einem Doppelmonochromator nach BECHSTEIN von der Firma Schmidt & Haensch und einem ZERNICKE-Galvanometer Type Zd mit einer Stromempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-10}$ A pro Skt. In der ersten Spalte der Tabelle ist die Wellenlänge angegeben, in der zweiten die zugehörige Trommeleinstellung des Doppelmonochromators, in der dritten Spalte der mit einem Vakuumthermoelement nach MOLL bestimmte Galvanometerausschlag, in der nächsten Spalte der Galvanometerausschlag für die Se-Zelle und in der letzten die spektrale Empfindlichkeit, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum, errechnet als Quotient der Galvanometerausschläge für Thermo- und Photostrom.

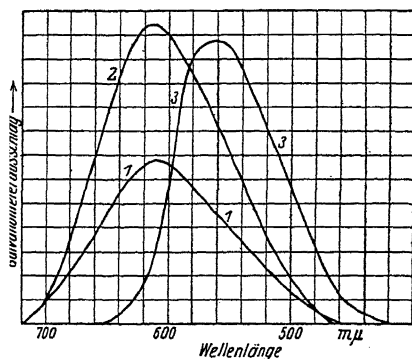



Fig. 57.
Spektrale Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes, bezogen auf das Spektrum einer Wolframbogenlampe.

Kurve 1: Se-Photoelement mit Bleilegierungselektrode;
Kurve 2: Se-Photoelement mit durchsichtiger Goldelektrode;
Kurve 3: Cu_2O-V-Zelle als Vergleich

Bezieht man die spektrale Empfindlichkeit nicht auf ein energiegleiches Spektrum, so erhält man einen merklich verschiedenen Kurvenverlauf und auch eine Verlagerung des Maximums. Als Beispiel hierfür ist in Fig. 56 eine Messung an Se-Photoelementen von BERGMANN (29) (Fig. 57) wiedergegeben. Hiernach wird ein Maximum bei etwa 610 mμ vorgetäuscht und eine UV-Grenze bei etwa 460 mμ ganz im Gegensatz zu der wahren Grenze unterhalb 200 mμ. Die Messungen von BERGMANN interessieren jedoch noch in anderer Beziehung. Kurve 1 wurde nämlich gemessen bei einer Zelle mit aufgespritzter Bleilegierung als Vorderelektrode und Kurve 2 bei einer Zelle mit kathodisch aufgestäubter Goldelektrode. Wie

hieraus hervorgeht, ist die photoelektrische Wirkung von dem Material der Vorderelektrode weitgehend unabhängig, ein Ergebnis, das durch W. BULIAN (71) an Cu_2O-Zellen mit Gold-, Silber-, Platin- und Nickelelektroden vollauf bestätigt wurde. Platinelektroden sind dieselben fast neutralgrau sind, während Goldelektroden die kleinste Absorption im grünen Spektralbereich besitzen und Silberelektroden eine besondere UV-Durchlässigkeit aufweisen, so daß mit zunehmender Schichtdicke der Elektrode eine geringe Verlagerung des Empfindlichkeitsmaximums oder eine Änderung der UV-Empfindlichkeit, z. B. bei Silberelektroden, auftreten kann. Wie gering jedoch dieser Einfluß der Elektrodenwahl und des Fabrikationsprozesses ist, zeigen Messungen von O. KNOLL (75) an Se-Photoelementen verschiedenen Fabrikates (Fig. 58).

Fig. 58.
Spektrale Empfindlichkeit von Se-Photoelementen verschiedenen Fabrikates. Nach O. KNOLL

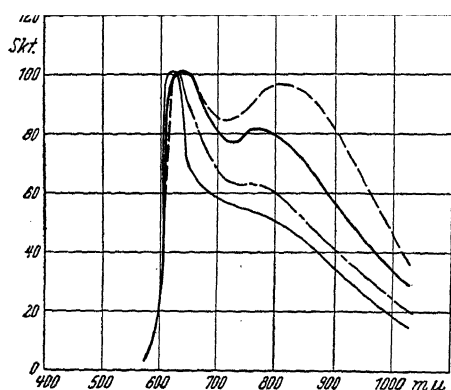



Fig. 59.
Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Cu_2O–H-Zellen. Nach B.

Wertvoll ist die Eigenschaft der Se-Photoelemente, daß ihre spektrale Empfindlichkeit weitgehend temperaturunabhängig ist, wie bereits auf S. 74 durch Fig. 51 nachgewiesen wurde.

Die ersten Angaben über die spektrale Empfindlichkeit der Cu_2O-Zellen machte B. LANGE. Hiernach (Fig. 59) liegt das Maximum bei Zimmertemperatur bei $\lambda = 615$ mμ und verschiebt sich, wie wir bereits in vorstehendem Abschnitt S. 71, Fig. 46 sahen, bei abnehmender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen. Außer dem roten Maximum ist jedoch noch ein ultrarotes Maximum bei etwa 800 mμ vorhanden, das bei einer Temperatur von -60^0 besonders

deutlich hervortritt, während es bei Zimmertemperatur verschieden stark ausgeprägt ist.

Nach R. Pohl (74) ist bei Kristallen mit starker Eigenfärbung ein photoelektrischer Effekt nur im langwelligen Ausläufer des Absorptionsgebietes zu erwarten, da in diesem Gebiet nur solche Moleküle absorbieren, die durch Gitterfehler von der großen Masse ausgezeichnet sind. Es war daher anzunehmen, daß der maximale Photoeffekt beim Cu_2O an dieser Absorptionskante liegt, was auch B. Lange (70) durch Bestimmung der Lichtabsorption eines Cu_2O-Kristalles nachgewiesen hat. Bei 620 mμ zeigt der ultrarote Ausläufer der Absorptionskurve einen sehr steilen Anstieg.

Fig. 60.
Spektralverteilung platinbestäubter Cu_2O–V-Zellen. Nach Bulian

Wesentlich anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Cu_2O–V-Zellen, bei welchen neutrale Cu-Atome die photoelektrisch wirksamen Zentren sind. Das Maximum des Photoeffektes liegt dementsprechend bei etwa $\lambda = 500$ mμ. Die erste Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der Cu_2O–V-Zellen, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum, wurde von P. Auger und C. Lapique (76) ausgeführt, und zwar für Zellen mit Ag- und mit Au-Elektrode. Wie zu erwarten, ist die Ag-Zelle etwas blauempfindlicher als die Au-Zelle und zeigt ein etwas nach kürzeren Wellen verschobenes Maximum. Ausführliche Untersuchungen über die Empfindlichkeit von Cu_2O-Zellen in Abhängigkeit von dem Material und der Schichtdicke der Vorderelektrode und der Dicke der Cu_2O-Schicht wurden von W. Bulian (71) ausgeführt. Ein Teil seiner Ergebnisse ist in Fig. 60

bis 62 dargestellt. Diese Ergebnisse bestätigen den Befund von AUGER und LAPIQUE, daß die spektrale Empfindlichkeit durch die Art der Vorderelektrode nur unwesentlich beeinflußt wird, was auch bereits BERGMANN (29) an Se-Photoelementen mit Gold- und Bleilegierungsschichten nachgewiesen hatte.

E. DUHME und W. SCHOTTKY (26) fanden beim Abtasten der Oberfläche einer Hinterwandzelle am Rande eines kathodisch aufgestäubten Goldstreifens eine Umkehr in der Richtung des Photostromes. Bestehen Vorderwandzellen aus Mutterkupfer mit thermisch aufgewachsenem Cu_2O, so läßt sich bei allen derartigen Zellen bei Beleuchtung mit rotem Licht der Hinterwandeffekt nachweisen. Sehr deutlich ist diese Umkehr der Stromrichtung oberhalb 600 mμ bei den in obiger Fig. 61 dargestellten Cu_2O-Zellen mit Au-Elektrode.

Fig. 61.
Spektralverteilung goldbestäubter Cu_2O–V-Zellen. Nach BULIAN

Die spektrale Empfindlichkeit der DEMBER'schen Cu_2O-Kristallphotozellen ist noch nicht gemessen. Wir werden jedoch keine merkliche Verschiedenheit mit den Ergebnissen an Cu_2O-Isolierschichtzellen erwarten. Bei Diamantkristallphotozellen haben R. ROBERTSON, D. F. FOX und A. E. MARTIN (41) das Maximum der spektralen Empfindlichkeit an der ultravioletten Absorptionskante gefunden. B. LANGE hat das Empfindlichkeitsmaximum des bereits in Fig. 15 dargestellten Bleisulfidlichtdetektors bei 1100 mμ, entsprechend Fig. 63, bestimmt. Die Empfindlichkeit von mineralischem Schwefelsilber wurde von GEIGER und SHELDON (35) (Fig. 64) gemessen.

Nach einer Angabe von F. WAIBEL (77) haben Cu_2O-Becquerelzellen ein Maximum der spektralen Empfindlichkeit zwischen 470 und

500 mμ und einen ähnlichen Kurvenverlauf wie Cu_2O-V-Zellen. Auch aus diesem Grunde können wir bei beiden Zellen den gleichen photoelektrischen Elementarvorgang annehmen.

Nachdem wir nunmehr über das Tatsachenmaterial berichtet haben, wollen wir uns abschließend die Frage vorlegen, ob wir aus dem Verlauf der spektralen Empfindlichkeit Schlüsse auf den Entstehungsmechanismus des Halbleiterphotoeffektes ziehen können. Aufschlußreich ist hier der Vergleich mit der spektralen Empfindlichkeit des lichtelektrischen Leitvermögens.

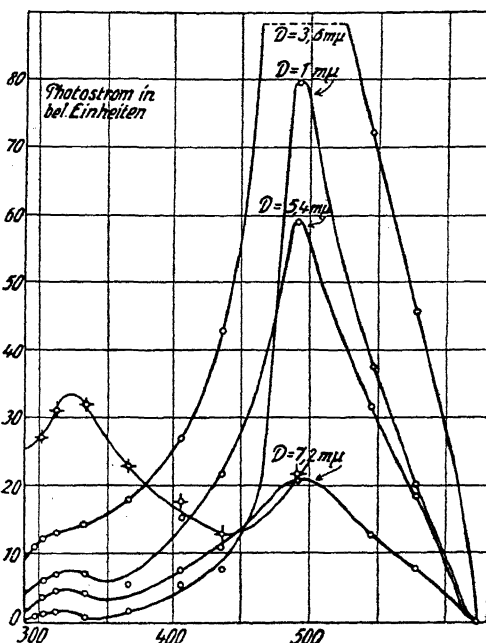



Fig. 62.
Spektralverteilung silberbestäubter Cu_2O–V-Zellen. Nach

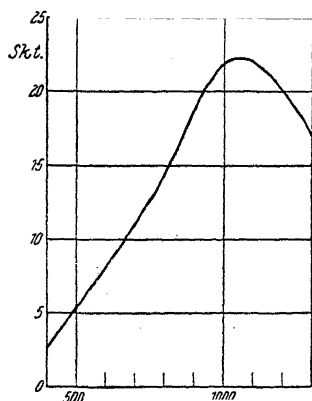



Fig. 63.
Spektrale Empfindlichkeit eines Bleisulfid-Lichtdetektors.
Nach B. Lange

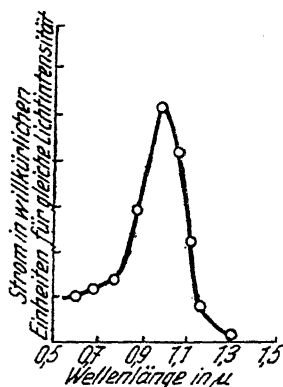



Fig. 64.
Spektrale Empfindlichkeit eines Kristallphotoelementes mit mineralischem Schwefelsilber.
Nach Geiger und Sheldon

Die ersten Messungen über die lichtelektrische Leitung des Cu_2O wurden von A. H. PFUND (22) an einem Cu_2O-Stück gemacht, welches auf der Vorderseite zwei nebeneinanderliegende Goldelektroden besaß, so, wie bereits in Fig. 12 II dargestellt. Wird die Vorderseite dieser Zelle beleuchtet, so liegt das Maximum der Empfindlichkeit im Grünen (Fig. 65, Kurve 1); beleuchtet man dagegen die Rückseite der Zelle, so liegt das Maximum im Roten (Kurve 2). PFUND erklärt diesen Unterschied durch die Filterwirkung der bei rückseitiger Beleuchtung vorgelagerten Cu_2O-Schicht. Ihm scheint diese Erklärung jedoch nicht ausreichend, da die Rotempfindlichkeit des Hinterwandeffektes größer als die des Vorderwandeffektes ist. Er zieht daher die Mitwirkung eines „transmitted effect“ in Erwägung, der von F. BROWN (78) bei Selenkristallen beobachtet wurde, und der darin besteht, daß eine Leitfähigkeitsänderung auch dann erfolgt, wenn Partien des Kristalles beleuchtet werden, die von den Elektroden entfernt liegen. Bei dieser „übermittelten Wirkung“ soll gleichzeitig eine Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums nach längeren Wellen erfolgen, also ähnlich wie bei der Messung PFUND's (Kurve 2). An anderen Stoffen wurde viel nach solcher „übermittelter“ Wirkung gesucht, doch stets ohne Erfolg. Wahrscheinlich wird dieser Effekt durch Streulicht mit einer inneren oder äußeren Lichtübermittelung verursacht, so daß hier keine neue Eigenschaft der Materie vorliegt und dieser „transmitted effect“ wieder aus dem gesicherten Tatsachenmaterial der experimentellen Physik zu streichen ist.

Fig. 65.
Leitfähigkeit ($1/R$) des Kupferoxyduls in Abhängigkeit von der Wellenlänge der auffallenden Strahlung. Nach A. H. PFUND

Näherliegend erscheint uns die Erklärung der Unterschiede in der spektralen Empfindlichkeit durch die Annahme verschiedener photoelektrischer Zentren. Bei der Frontbeleuchtung haben wir die Wirkung der Cu-Atome, Vorderwandeffekt, bei rückseitiger Beleuchtung die der Cu-Ionen, Hinterwandeffekt.

Die Messungen PFUND's besitzen jedoch nur einen orientierenden Charakter, da hierbei der photoelektrische Sekundärstrom nicht ausgeschaltet wurde und auch kein energiegleiches Spektrum vorlag. In beiderlei Beziehung einwandfrei sind neuere Messungen SCHÖNWALD's (73), der durch Anwendung von Wechsellicht den Einfluß

der sekundären Wirkung ausschaltet. Die derart bestimmte spektrale Empfindlichkeit des primären Photoeffektes, gemessen als Leitfähigkeitsänderung des Cu_2O, zeigte einen ganz ähnlichen Verlauf wie die in Fig. 59 dargestellte spektrale Empfindlichkeit der Cu_2O-Zellen. Neben dem roten Maximum kommt auch das ultrarote deutlich zum Ausdruck. Auch hierdurch wird der Nachweis erbracht, daß die Elektronen des inneren Photoeffektes in gleicher Weise entstehen wie die des Halbleiterphotoeffektes und mit diesen überhaupt identisch sind, nur mit dem Unterschied, daß beim Halbleiterphotoeffekt durch ein Konzentrationsgefälle dieser Elektronen ein äußeres Potential auftritt.

4. Die Einwirkung von polarisiertem Licht

Der selektive Photoeffekt ist nach unseren bisherigen Ausführungen (vgl. S. 78) entweder bedingt durch die selektive Absorption dünner gerichtet gelagerter Schichten oder die Eigenabsorption der photoelektrischen Zentren. Charakteristisch für eine gerichtet gelagerte Oberflächenschicht ist ihr Verhalten in polarisiertem Licht. Photoeffekt und Lichtabsorption sind für beide Schwingungsrichtungen des Lichtes verschieden. Man kann den selektiven Photoeffekt unterdrücken, indem man dem elektrischen Lichtvektor keine zur Zellenoberfläche senkrechte Komponente gibt (vgl. Fig. 55).

Fig. 66.
Versuchsanordnung nach L. Bergmann zur Bestimmung der Einwirkung von polarisiertem Licht auf Photoelemente

Eine Untersuchung der Halbleiterphotozellen in polarisiertem Licht bietet daher die Möglichkeit zu entscheiden, ob bei diesen Zellen eine gerichtete Oberflächenschicht besonderer Struktur für den Photoeffekt wesentlich ist oder ob, wie beim Steinsalz, die selektive Empfindlichkeit auf die Absorption der eingelagerten photoelektrischen Zentren zurückführbar ist.

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Selenphotoelemente wurden von L. Bergmann (79) veröffentlicht. Der schematische Aufbau seiner Versuchsanordnung ist in Fig. 66 wiedergegeben. Das Licht einer Projektionslampe Q wird mit einer Linse L_1 auf dem Eintrittsspalt des Monochromators konzentriert, während der Austrittsspalt vergrößert durch die Linse L_2 auf der Oberfläche der Se-Zelle Z abgebildet wird. Im Strahlengang

befindet sich das NICOL'sche Prisma N. Die Photozelle ist um eine zum Spaltbild parallele Achse drehbar, so daß das Spaltbild genau in die Drehachse fällt. An einer Kreisteilung wird der Winkel abgelesen, den die optische Achse des einfallenden Lichtes mit der Zelle bildet. Da bereits an den Prismenflächen des Monochromators eine teilweise Polarisation des einfallenden Lichtes erfolgt, ist durch die Eintrittsblende B die Lichtintensität für beide Schwingungskomponenten auf Gleichheit einstellbar. Bei einer Wellenlänge von ungefähr 615 mμ erhielt BERGMANN die in Fig. 67 dargestellte Abhängigkeit des Photostromes vom Einfallswinkel, d. h. einen merklich verschiedenen Photostrom für senkrecht und parallel schwingendes Licht. Nur bei senkrechter Beleuchtung oder streifendem Einfall ist der Photostrom unabhängig vom Polarisationszustand des Lichtes. Einen ganz ähnlichen Verlauf hatte R. POHL bereits 1909 an Kupfer und Platin für die Abhängigkeit des äußeren Photoeffektes vom Einfallswinkel und der Polarisationsrichtung erhalten. POHL konnte jedoch dieses Verhalten durch die optischen Konstanten der Metalle erklären. Fällt polarisiertes Licht auf eine Metallfläche, so wird nur ein gewisser Anteil reflektiert, während der Rest als gebrochener Strahl in das Material eintritt und dort absorbiert wird. Die Intensität des reflektierten und gebrochenen Strahles hängt von der Größe des Einfallswinkels und der Lage der Polarisationsrichtung zur Einfallsebene ab. Allgemein ist die Intensität des gebrochenen Strahles bei Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, größer als die Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtes. Maßgebend ist jeweils der Brechungsquotient n und der Absorptionskoeffizient k des Metalles. Bezeichnet J_e die Intensität des einfallenden und J_a die Inten-

Fig. 67.
Photostrom eines Se-Photoelementes für $\mathfrak{E} \parallel$ und $\mathfrak{E} \perp$ bei $\lambda = 615$ mμ für verschiedene Einfallswinkel. Nach L. BERGMANN

sität des gebrochenen Lichtes, so gelten nach DRUDE folgende Gleichungen:

$$J_g \perp = J_e \frac{4\,n \cos\varphi}{n^2\,(1+k^2) + 2\,n \cos\varphi + \cos 2\,\varphi}\,;$$

$$J_g \,\|\, = J_e \quad 4\,n \cos\varphi$$

Eine genaue Berechnung ist für Se-Photoelemente nicht möglich, da der Brechungs- und der Absorptionskoeffizient für die Selen-

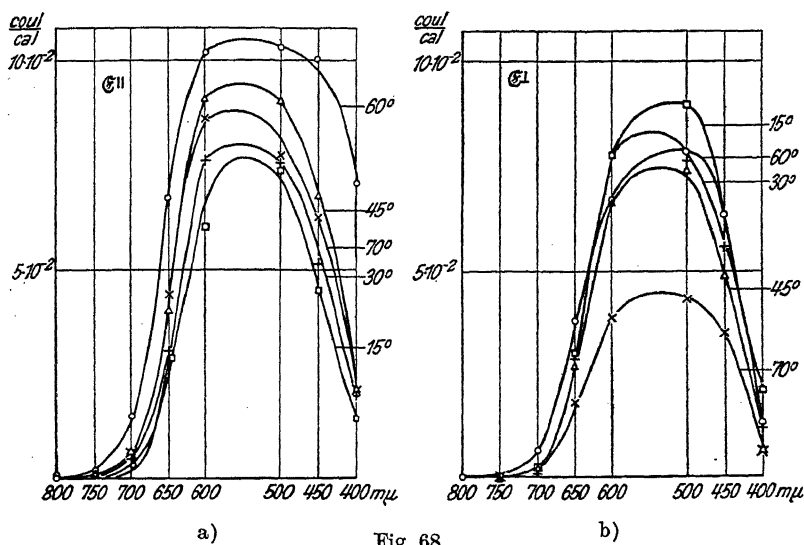



Fig. 68.

Spektrale Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes bei verschiedenen Einfallswinkeln. a) elektrischer Vektor || zur Einfallsebene. b) elektrischer Vektor ⊥ zur Einfallsebene. Nach TEICHMANN

modifikation der Zellen nicht bekannt ist; rechnet man mit $n = 3{,}2$ und $k = 0{,}25$, so erhält man einen ähnlichen Kurvenverlauf (gestrichelte Kurve in Fig. 67).

BERGMANN hat es hiernach wahrscheinlich gemacht, daß die Vektorabhängigkeit des Se-Photoeffektes aus den optischen Konstanten des Selens erklärbar ist, ohne daß die Annahme einer photoelektrisch wirksamen Oberflächenschicht mit besonderer Struktur erforderlich ist.

Ein genauerer Aufschluß wird jedoch durch eine Untersuchung des spektralen Verlaufes dieser Vektorabhängigkeit möglich. Derartige Untersuchungen hat H. TEICHMANN (55) an Se und Cu_2O-

Photoelementen durchgeführt. Die Ergebnisse seiner Messungen an Se-Photoelementen sind in Fig. 68 dargestellt.

Wie hieraus ersichtlich, zeigen die Kurven nicht den typischen Verlauf eines selektiven Photoeffektes, da für beide Schwingungsrichtungen ein ausgeprägtes Maximum vorliegt. Ob sich ein geringer Einfluß einer selektiven Wirkung überlagert, läßt sich bei der vorläufig ungenauen Kenntnis der n- und k-Werte der Selenmodifikation nicht entscheiden.

Fig. 69.
Spektrale Empfindlichkeit des äußeren Photoeffektes einer Kaliumschicht auf der Oberfläche eines Se-Photoelementes. Nach Teichmann

Um die Strukturbeschaffenheit der Oberfläche an Se-Photoelementen auch noch auf andere Weise zu prüfen, führte H. Teichmann folgenden interessanten Versuch aus. Er destillierte im Hochvakuum auf die Oberfläche des Photoelementes eine dünne Kaliumschicht auf und verfolgte die hierdurch bewirkte Änderung der spektralen Empfindlichkeit. Bei hauchdünner Alkalischicht, die sich gerade durch das Auftreten von Interferenzfarben auf der Selenunterlage bemerkbar machte, zeigte sich ein schwaches selektives Maximum im UV (Fig. 69 I), welches auf eine selektive Lichtabsorption der dünnen Kaliumschicht zurückzuführen ist. Eine dickere, als weißlicher Beschlag erkennbare Kaliumschicht ergibt jedoch eine Ausbeute, die tatsächlich die erwartete Selektivität an der Stelle aufweist, wo die Se-Zelle ihre maximale Empfindlichkeit besitzt, wie es aus Kurve II in Fig. 69 hervorgeht. Im Verlauf einiger Stunden verlagerte sich jedoch die Empfindlichkeit nach dem UV (Kurve III) wahrscheinlich durch eine inzwischen erfolgte Bildung von K_2Se, da die spektrale Empfindlichkeit nunmehr der Empfindlichkeit entspricht, die W. Kluge (80) an Zellen mit dünner Kaliumschicht auf K_2Se-Unterlage beobachtete. Cu_2O-Zellen zeigen nach Teichmann ein ganz ähnliches Verhalten wie Selenphotoelemente.

Teichmann sieht in dieser Verlagerung der Empfindlichkeit eine Bestätigung seiner „Feldtrichtertheorie“. Dieser Schluß setzt

jedoch bestimmte Annahmen über die Abhängigkeit des selektiven Photoeffektes von der selektiven Elektronendurchlässigkeit der Zwischenschicht voraus. Ein endgültiger Schluß scheint uns erst nach weiteren experimentellen Bestätigungen möglich. Vorerst finden wir eine genügende Erklärung für die Ergebnisse mit polarisiertem Licht in dem Einfluß der optischen Konstanten der Halbleiter und erklären die Ausbildung des spektralen Photoeffektes ebenso wie beim eingangs erwähnten Beispiel des NaCl mit eingelagerten Na-Atomen durch die selektive Absorption dieser Einlagerungen.

5. Die Empfindlichkeit im Gebiet der Röntgenstrahlung

Nach der Quantentheorie photoelektrischer Erscheinungen ist oberhalb der ultraroten Grenzfrequenz ein Photoeffekt für elektromagnetische Strahlungen aller Wellenlängen und daher auch für das kurzwellige Röntgengebiet vorhanden. Der Photoeffekt im Gebiete der Röntgenfrequenzen ist auch Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen und hat zu besonderen Erfolgen beim Nebelspurverfahren in der Wilsonkammer und dem GEIGER'schen Spitzenzähler geführt. Schließlich beruht jedes Verfahren zur Messung einer Röntgenstrahlung auf einem photoelektrischen Vorgang, sei es der photochemische Prozeß der photographischen Platte, sei es die Fluoreszenz der Leuchtschirme oder die Leitfähigkeitsänderung in der Ionisationskammer. Es lag daher nahe, auch bei Halbleiterphotozellen nach einem photoelektrischen Primärstrom im Gebiet der Röntgenstrahlung zu suchen. P. SELENYI und B. LANGE (81) konnten eine solche Wirkung tatsächlich sowohl an einer Kupferoxydulzelle als auch an Selen-Photoelementen feststellen. In 12 cm Entfernung von der Cu-Antikathode einer Strichfokusröntgenröhre, die mit 40 kV und 12 mA betrieben wurde, konnte mit einem Se-Photoelement ein Photostrom von einigen Mikroampere nachgewiesen werden. K. SCHARF und O. WEINBAUM (82) haben hieran anschließend genauere Messungen über die Abhängigkeit des Photostromes und der Photospannung von der Intensität und der Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung ausgeführt. Wie aus ihren Messungen nach Fig. 70 hervorgeht, wachsen bei Cu_2O–V-Zellen Strom und Spannung linear mit der Beleuchtungsstärke. Die Photo-EMK, die durch Röntgenstrahlung von der Halbwertsschicht 0,03 mm Cu erzeugt wurde, beträgt bei einer Intensität von 0,1 r/sec etwa $5 \cdot 10^{-5}$ V und der Photostrom bei einem äußeren

Widerstand von 300 Ohm $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp. Wie ebenfalls aus Fig. 70 ersichtlich, sind bei kleinerer Wellenlänge der Röntgenstrahlung

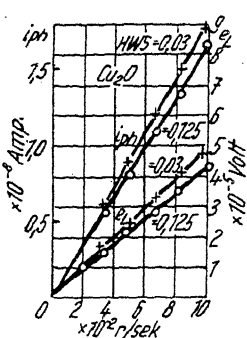



Fig. 70.
Photo-EMK und Photostrom einer Cu_2O–V-Zelle in Abhängigkeit von der Intensität der Röntgenstrahlung.
Nach SCHARF und WEINBAUM

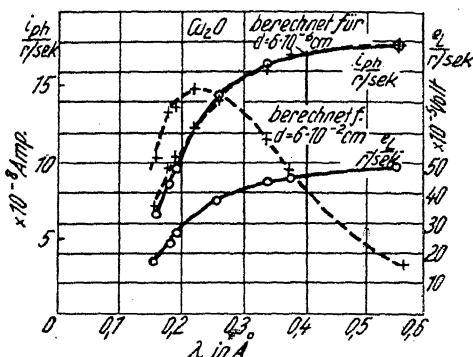



Fig. 71.
Photo-EMK und Photostromstärke der Cu_2O-Zelle, bezogen auf gleiche Dosisleistung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung.
Nach SCHARF und WEINBAUM

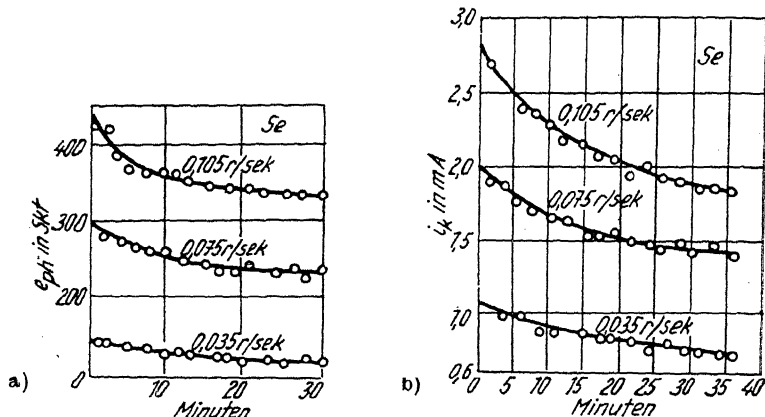



Fig. 72.
Ermüdung eines Selen-Photoelementes nach BERGMANN.
a) Spannungs-, b) Stromabnahme während der Belichtung mit verschiedenen Röntgenstrahlintensitäten. Nach SCHARF und WEINBAUM

(HWS = 0,125), jedoch gleicher Intensität, Photostrom und Photospannung ebenfalls kleiner. Der genaue Verlauf der spektralen Empfindlichkeit geht aus Fig. 71 hervor. Photo-EMK und Photostrom, bezogen auf die gleiche Dosisleistung von 1 r/sec nehmen hiernach

mit steigender Wellenlänge monoton zu. Weiterhin stellen SCHARF und WEINBAUM fest, daß Photostrom und Photospannung linear mit der belichteten Fläche steigen und sich auch bei längerer Belichtung nicht merklich ändern. Selen-Photoelemente nach BERGMANN zeigen unterschiedlich hiervon eine Abnahme des Photostromes, der erst nach einer Belichtungsdauer von etwa 30 Minuten einen konstanten Wert erreicht, welcher etwa 25% niedriger als der Einsatzstrom liegt. Die Ermüdung hängt von der Intensität der Röntgenstrahlung ab und ist, wie aus Fig. 72 ersichtlich, für kleine Intensitäten geringer, ähnlich wie bei sichtbarem Licht vgl. S. 92), und nimmt bei aufeinanderfolgenden Belichtungen ab. Außer dieser Ermüdung bei Belichtung wurde eine Verdunkelungsträgheit beobachtet derart, daß der Galvanometerausschlag beim Verdunkeln nicht sofort auf Null zurückgeht, sondern erst im Verlauf einiger Minuten auf Null zurückkriecht. Die spektrale Empfindlichkeit der Bergmannzelle, bezogen auf gleiche Dosisleistung, ist (Fig. 73) zwischen 0,2 und 0,6 Å ziemlich konstant und daher für Dosismessungen bei verschiedener Strahlenhärte wesentlich günstiger als die der Cu_2O-Zelle. Ein weiterer Vorteil der Selenzelle ist ihre erheblich höhere Empfindlichkeit, die für die Photo-EMK etwa 24mal so groß ist als die der Kupferoxydulzelle und für den Photostrom den 13fachen Wert erreicht. Bei 1 r/sec beträgt der Einsatzwert der Photo-EMK $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ V und der Einsatzwert des Photostromes $2{,}25 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Fig. 73.
Spektrale Abhängigkeit der auf gleiche Dosisleistung (○) bzw. gleiche einfallende Energie (+) bezogenen Werte von Photo-EMK und Photostromstärke der BERGMANN-Selenzelle. Nach SCHARF und WEINBAUM

P. R. GLEASON (83) hat neuerdings Messungen mit Weston- und Tungsram-Selenphotoelementen mit Röhrenspannung von 600 kV und Wellenlängen unter 0,045 Å ausgeführt und selbst in diesem kurzwelligen Gebiet keinen erheblichen Abfall der Empfindlichkeit gefunden. Außerdem war die Ermüdung stets klein, so daß Wartezeiten von 15 Sekunden ausreichend waren. Nach diesen und den

nachstehend mitgeteilten Ergebnissen erhält man den Eindruck, daß die von SCHARF und WEINBAUM benutzten Selenphotoelemente sehr niederohmig waren oder gar teilweise innere Kurzschlüsse besaßen. Wie wir noch sehen werden (S. 120), zeigen nämlich niederohmige Zellen abnorm hohe Ermüdung.

Nach einer privaten Mitteilung, die R. JAEGER dem Autor freundlichst zur Verfügung stellte, wurde durch ein von E. FALKENTHAL speziell für Röntgenmessungen neu entwickeltes Selenphotoelement eine weitere wesentliche Steigerung der Stromempfindlichkeit um fast eine Zehnerpotenz erzielt. R. JAEGER konnte bei diesen Zellen durch Anwendung eines 0,17 mm dicken Cu-Vorfilters eine ziemlich gleichmäßige Abhängigkeit des Photostromes von der Strahlenhärte erzielen.

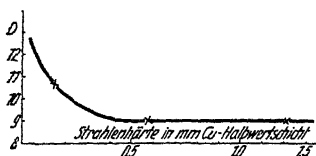



Fig. 74.
Die zur Erzeugung eines bestimmten Photostromes notwendige relative Dosisleistung D für ein Spezial-Se-Photoelement nach FALKENTHAL.
Nach R. JAEGER

die Bestimmung der kleinen Photoströme bei Röntgenbestrahlung waren bisher Spiegelgalvanometer erforderlich, deren Lichtzeigerablesung für technische Zwecke umständlich ist. Durch ein neu entwickeltes Multiflexgalvanometer ist dieser Mißstand beseitigt, da dieses Instrument bei der Empfindlichkeit eines Spiegelgalvanometers ebenso einfach wie ein Zeigergalvanometer zu handhaben ist (vgl. 2. Teil).

Da die FALKENTHAL'sche Zelle keine Metallplatte als Trägermaterial für das Selen besitzt, sondern eine dünne Graphitscheibe, welche weniger Strahlung absorbiert, kann diese Zelle während der Beleuchtung zwischen Röntgenrohr und zu bestrahlendes Objekt geschaltet werden, so daß beispielsweise die Röntgendosis bei kurzzeitiger Bestrahlung etwa für therapeutische Zwecke aus dem Stoßausschlag des Galvanometers bestimmbar ist. Bei dem vergleichsweise großen Photostrom, den die FALKENTHAL'sche Zelle liefert, und der hohen Empfindlichkeit des Multiflexgalvanometers (etwa $3 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skt.) besteht somit die Möglichkeit, auch kleinere Röntgenintensitäten auf einfache Art zu bestimmen. Eine Überlastung der Zelle und die hierdurch verursachten Trägheitserscheinungen können somit vermieden werden.

Aus dem Verhalten der Halbleiterphotozellen bei Röntgenlicht erhalten wir außerdem interessante Aufschlüsse über die Entstehung der Photoelektronen im Halbleiter. Sichtbares Licht wird bereits

in der obersten Schicht des Halbleiters absorbiert. Da wir die Eindringtiefe des Lichtes nicht genau messen können, läßt sich auch nicht der photoelektrische Wirkungsgrad bestimmen. Übersichtlicher sind die Verhältnisse bei Röntgenlicht, das den ganzen Halbleiter durchdringt und dessen Absorption aus dem Massenabsorptionskoeffizienten und den Gewichtsprozenten der Atome des Halbleiters berechenbar ist. Scharf und Weinbaum haben diese Berechnung für Cu_2O durchgeführt und kommen hierbei zu dem interessanten Ergebnis, daß sich bei Annahme einer photoelektrisch wirksamen Schichtdicke von nur $6 \cdot 10^{-6}$ cm aus der Abhängigkeit der Absorption von der Strahlungshärte eine spektrale Empfindlichkeit ergibt, die gut mit der gemessenen übereinstimmt, so daß Photo-EMK e und Photostrom i angenähert proportional der absorbierten Energie J_a sind. Die in Fig. 71 wiedergegebenen Kurven können somit durch die Beziehung

$$\frac{e}{r/\mathrm{sec}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{i}{r/\mathrm{sec}} = C\,\frac{(J_a)_{Cu_2O}}{(J_a)_{\mathrm{Luft}}} = C\,\frac{1 - e^{-\tau d}}{\tau_{\mathrm{Luft}}} \sim C\,\frac{(\tau\, d)_{Cu_2O}}{\tau_{\mathrm{Luft}}}$$

qualitativ gut wiedergegeben werden, da die Schichtdicke d sehr klein ist und die Absorption der Luft zu vernachlässigen ist. Wie aus Fig. 71 ersichtlich, schmiegt sich die nach dieser Gleichung berechnete, punktiert gezeichnete Kurve gut der experimentell gefundenen an. Rechnet man jedoch mit der wirklich vorhandenen Cu_2O-Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-2}$ cm, so zeigt der Verlauf der strichlierten Kurve ein ausgeprägtes Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 0,24 Å, stimmt also mit dem experimentell gefundenen Verlauf gar nicht überein.

Hieraus folgt, daß für die Entstehung einer Photo-EMK durch Röntgenstrahlung trotz ihres großen Durchdringungsvermögens und der großen Energie der ausgelösten Elektronen nur eine ganz geringe Schichtdicke des Cu_2O wirksam ist, ebenso wie Schottky und Waibel durch Ätzversuche bei Cu_2O-V-Zellen eine materiell wirksame Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-6}$ cm unmittelbar nachweisen konnten.

Nach der Elektronendiffusionstheorie kommt die Photo-EMK durch den Unterschied der Elektronenkonzentration in Halbleiter und Isolierschicht zustande, und die Dicke der photoelektrisch wirksamen Schicht ist nicht durch die Dicke der Isolierschicht gegeben, sondern durch den Diffusionsweg der Elektronen. Die wirksame

Diffusionsschicht und die davor befindliche Isolierschicht besitzen jedoch vergleichbare Schichtdicke.

SCHARF und WEINBAUM haben weiterhin die Absolutwerte der lichtelektrischen Ausbeute errechnet. Die in der Halbleiterschicht absorbierte Energie J_a ist

$$J_a = 0{,}1\, F \frac{1 - e^{-\tau d_{\mathrm{Cu_2O}}}}{\tau_{\mathrm{r.nf}}} \text{ erg/sec}\,,$$

wobei F die belichtete Fläche der Halbleiterzelle in Quadratzentimetern ist. Für eine wirksame Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-6}$ cm beträgt die Ausbeute für eine Wellenlänge von 0,476 Å 17,5 Coulomb/cal entsprechend 10^5 Elektronen pro Lichtquant und für $\lambda = 0{,}157$ Å 16,0 Coulomb/cal entsprechend $3 \cdot 10^5$ Elektronen pro Lichtquant. Das Quantenäquivalent ist hier wie bei allen röntgenphotoelektrischen Erscheinungen infolge der Sekundärionisation der primär ausgelösten Elektronen weit überschritten. Trotzdem beträgt der energetische Nutzeffekt, das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung zur absorbierten Strahlungsenergie, nur etwa 1—2‰.

H. DEMBER (42) hatte beobachtet, daß bei klaren Cuprit- und Proustitkristallen die Photoelektronen immer in Richtung des einfallenden Lichtes fließen. Beleuchtet man den Kristall von der Rückseite, so erfolgt eine Umkehr der Richtung des Photostromes. Die Durchführung eines analogen Versuches mit Halbleiterphotozellen ist wegen der Lichtundurchlässigkeit von Halbleiter und metallischer Trägerelektrode im Gebiet sichtbarer Strahlung nicht möglich, wohl aber mit Röntgenstrahlung. Hierbei konnte R. JAEGER die Beobachtung machen, daß der Photostrom bei Belichtung der Vorder- oder Rückseite stets in derselben Richtung floß, ein Verhalten, das sich aus der Elektronendiffusionstheorie sofort ergibt, da die Größe und Richtung der EMK durch die Lage der Isolierschicht und des Konzentrationsgefälles der photoelektrisch ausgelösten Elektronen gegeben ist, unabhängig von der Richtung der Strahlung. Bei isolierschichtfreien, klaren Halbleiterkristallen bildet sich dagegen das Potentialgefälle in Richtung der absorbierten Strahlung aus, und die der Strahlung zugekehrte Fläche wird somit positiv. Bei rückseitiger Beleuchtung einer derartigen Kristallzelle müßte eine Umkehr der Richtung des Photostromes nachweisbar sein. Wegen der Kleinheit des Röntgenphotoeffektes in Kristallzellen konnte diese Stromumkehr bisher noch nicht beobachtet werden.

6. Die Einwirkung von Kathodenstrahlen

Im Anschluß an Untersuchungen über den Kristallphotoeffekt an Bleisulfid und Cu_2O-Einkristallen untersuchte E. RUPP (84) auch die Einwirkung auftreffender Elektronen mit der in Fig. 75 dargestellten Versuchsanordnung. Die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen werden im Hochvakuum durch die Spannung U beschleunigt und treffen auf eine dünne Goldschicht *Au*, die auf den Bleiglanzkristall aufgedampft wurde. Das Galvanometer G_1 mißt

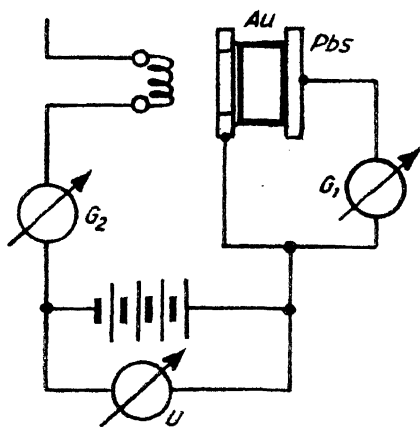



Fig. 75.
Meßanordnung zur Untersuchung der Einwirkung von Kathodenstrahlen auf PbS-Kristallzellen.
Nach E. RUPP

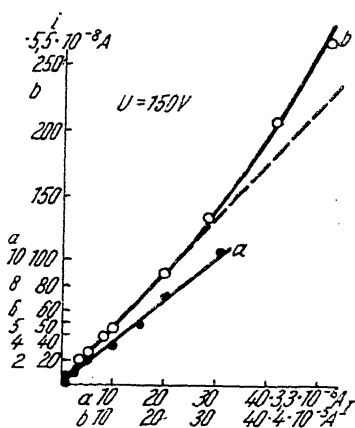



Fig. 76.
Abhängigkeit des Elektronenstromes i im PbS-Kristall vom Strom der auftreffenden Elektronen J bei 150 V Saugspannung.
Nach E. RUPP

den Strom der durch die auftreffenden Elektronen im Kristall ausgelösten Elektronen, das Galvanometer G_2 den Strom der auftreffenden Elektronen. Mit dieser Versuchsanordnung wurde einmal die Abhängigkeit des Kristallstromes i vom Strom J der auftreffenden Elektronen bei konstanter Spannung untersucht, zum anderen die Abhängigkeit des Elektronenstromes i von der Spannung U der auftreffenden Elektronen mit dem Strom J als Parameter. Fig. 76 zeigt, daß für kleine auftreffende Ströme J der Elektronenstrom i im Kristall linear mit J ansteigt. Ist der Elektronenstrom J größer als $100 \cdot 10^{-6}$ Amp., so nimmt i etwas stärker als linear zu, wahrscheinlich lösen die auftreffenden Elektronen im Kristall sekundäre Elektronen aus.

In Fig. 77 ist die Abhängigkeit des Elektronenstromes i im Kristall von der Spannung U dargestellt, und zwar mit J als Parameter.

Bei kleinen Strömen J steigt der Kristallstrom i linear mit der Spannung U. Bei größerem Strom steigt i zunächst steil mit U an, biegt dann um und steigt langsam weiter, ohne eine Sättigung zu erreichen.

Man könnte versuchen, die beim Beschießen des Kristalls mit Elektronen beobachteten Erscheinungen thermoelektrisch zu erklären. Die Kathodenstrahlen bewirken eine Temperaturerhöhung der vergoldeten Kristallfläche, so daß zwischen dieser und der kälteren Rückseite des Kristalls ein Thermostrom fließt. RUPP weist jedoch darauf hin, daß ein gewöhnlicher Thermoeffekt an der Berührungsfläche Gold–Bleiglanz nicht zur Erklärung der im Kristall entstehenden EMK ausreicht, da der Thermostrom linear mit der auffallenden Energie $J \cdot U$ steigen müßte, was jedoch nicht zutrifft. Wahrscheinlich wirkt auch ein Kristallthermoeffekt mit, und schließlich ist auch eine unmittelbare Auslösung einer EMK durch die auftreffenden Elektronen in Betracht zu ziehen.

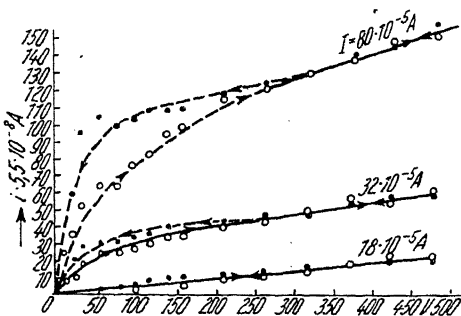



Fig. 77.
Abhängigkeit des Elektronenstromes im Kristall von der Spannung U der auftreffenden Elektronen.
○ Spannungssteigerung ● Spannungsabnahme. Nach E.

Neuere Untersuchungen über die Einwirkung schneller Kathodenstrahlen auf Selenphotoelemente wurden von F. LANGE und A. WALY ausgeführt. Nach einer privaten Mitteilung liefern die Zellen beim Auftreffen der hochbeschleunigten Kathodenstrahlen einen Photostrom, der bei der kurzzeitigen Einwirkungsdauer der Strahlung ballistisch mit empfindlichen Zeigergalvanometern meßbar ist.

7. Die Grenzwellenlänge, ihre Temperaturabhängigkeit und Beziehung zum Atomgewicht

Da die Grenzwellenlänge eine Bestimmung der Energiebilanz des Elementarvorganges aus der Quantenbeziehung lichtelektrischer

Erscheinungen ermöglicht, ist sie für die Charakterisierung des Photoeffektes besonders wichtig. Aus der Grenzwellenlänge ergibt sich die Elektronenablösearbeit und aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen der Temperatureneinfluß, so daß unabhängig von äußeren Einflüssen und Widerstandsänderungen des Halbleiters die Temperaturabhängigkeit des primären photoelektrischen Vorganges bestimmbar ist. Zum Schluß dieses Abschnittes erwähnen wir eine Beziehung zwischen Grenzwellenlänge und Molekulargewicht, aus der wir Schlüsse auf die chemische Konstitution der photoelektrisch wirksamen Zentren ziehen können.

Die Grenzwellenlänge ist bestimmbar aus dem langwelligen Ausläufer der spektralen Empfindlichkeitskurve. Da diese Kurven vielfach sehr flach auslaufen, ist eine spektralphotometrische Bestimmung der Grenzwellenlänge schwierig und ungenau. Die Grenzwellenlänge läßt sich aber auch aus der RICHARDSON'schen Formel über die Emission von Glühelektronen berechnen. Da eine Publikation über die Anwendung dieser Methode für Halbleiterphotozellen noch nicht erfolgt ist, wird eine diesbezügliche Untersuchung von B. LANGE und TH. W. SCHMIDT eingehender beschrieben.

Unter Bezugnahme auf Untersuchungen von RICHARDSON und COMPTON (85) und von RAMSAUER (65) über die Austrittsgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen wies A. BECKER (86) nach, daß die relative Verteilung der Voltgeschwindigkeiten der aus Platin durch Bestrahlung mit dem Licht eines schwarzen Körpers ausgelösten Photoelektronen dieselbe ist wie die Geschwindigkeit von Glühelektronen bei einer Temperatur, die der des schwarzen Körpers entspricht. Demnach muß auch der Elektronenstrom i bei beiden Vorgängen derselben Gesetzmäßigkeit folgen, so daß

$$i = c\, T^2\, e^{-\frac{b}{T}}$$

wird, wenn T die absolute Temperatur des schwarzen Körpers, und c und b Materialkonstanten sind. Nach der Theorie der Glühelektronen ist die Austrittsarbeit

$$\Phi_0 = \frac{b \cdot k}{\varepsilon} = b \cdot 0{,}862 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{V}$$

und ferner nach der EINSTEIN'schen Quantenbeziehung

$$\Phi = \frac{h\,\nu_0}{\varepsilon}; \quad \nu_0 = \frac{\Phi_0\,\varepsilon}{h}; \quad \lambda_0 = \frac{1236}{\Phi_0}\ \mathrm{m}\mu$$

Mißt man also den ausgelösten Elektronenstrom i bei verschiedenen Temperaturen eines schwarzen Körpers als Strahlungsquelle, dessen jeweilige Energie nach der PLANCK'schen Strahlungsformel bekannt ist, so wird

$$i = \int_{\nu^1}^{\nu \infty} f(\nu) E(\nu T) d\nu = c T^2 e^{-\frac{b}{T}} = c T^2 e^{-\frac{h \nu_0}{k T}} .$$

Hierin ist $E (\nu T)$ die Energie des Strahlers bei der Temperatur T nach der PLANCK'schen Strahlungsformel. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde von R. SUHRMANN (87) und S. C. ROY (88) für Platin, Gold, Silber wie auch für Alkalimetall bestätigt. B. LANGE und TH. W. SCHMIDT wiesen nach, daß die RICHARDSON'sche Gleichung auch für die Elektronenemission der Halbleiterphotozellen anwendbar ist und eine gute Übereinstimmung zwischen hiernach berechneter und optisch gemessener Grenzwellenlänge besteht. Für die Berechnung der Grenzwellenlänge ist eine Umformung der RICHARDSON'schen Gleichung zweckmäßig. Sie nimmt durch Logarithmieren die Form an:

$$\lg i = \lg c + 2 \lg T - \frac{b}{T} \lg e;$$

und nach weiterer Umformung:

$$\lg \frac{i}{T^2} = \lg c - \frac{b}{T} \lg e .$$

Dies ist aber die Gleichung einer Geraden, wenn als Ordinate $\lg i/T^2$ und als Abszisse $1/T$ gewählt wird. Die Steigung dieser Geraden ist dann $= b \cdot \lg e$, liefert also die zur Berechnung der Austrittsarbeit nötige Zahl b, aus der sich die uns interessierende Grenzfrequenz ν_0 und Grenzwellenlänge λ_0 ergibt als $\nu_0 = \frac{b\,k}{h}$.

Die zu den Messungen benutzte Versuchsanordnung zeigt Fig. 78. An Stelle des schwarzen Körpers wurde eine Kohlenfadenlampe als grauer Strahler benutzt und ihre Abweichung von der Strahlung eines idealen schwarzen Körpers in der Berechnung berücksichtigt. Durch einen Vorwiderstand R konnte der Glühfaden auf verschiedene Temperaturen gebracht werden, die einmal mit dem HOLBORN-KURLBAUM'schen Pyrometer P direkt gemessen wurden und andererseits aus dem mit dem Amperemeter A gemessenen Lampenstrom J berechnet wurden. Da gleichzeitig der Temperatureinfluß auf die Grenzwellenlänge untersucht werden sollte, wurde die zu unter-

suchende Photozelle Z in einem doppelwandigen Kupfergefäß K angeordnet, das sowohl elektrisch geheizt wie durch Einfüllen von flüssiger Luft abgekühlt werden konnte.

Die Photoströme wurden mit einem hochempfindlichen, niederohmigen Spiegelgalvanometer nach ZERNICKE mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. gemessen. Räumlich war die ganze Anordnung fest auf einer optischen Bank aufgebaut, die Kohlenfadenlampe in der Mitte, Pyrometer und Zelle auf beiden Seiten, so daß gleichzeitig Fadentemperatur und Photostrom bestimmt werden konnten.

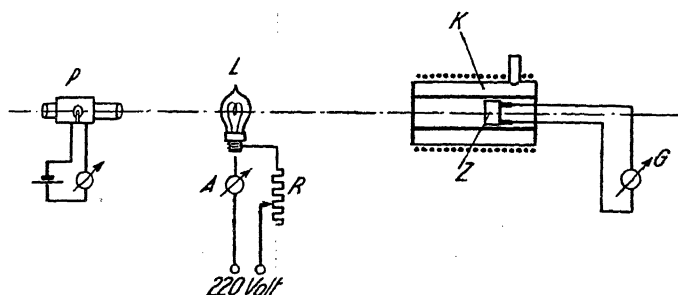



Fig. 78.
Anordnung für die Bestimmung der lichtelektrischen Geraden.
Nach B. LANGE und TH. W. SCHMIDT

Derart wurde die lichtelektrische Gerade für 5 Cu_2O–H-Zellen bestimmt. Wie aus Fig. 79 hervorgeht, liegen die Meßpunkte, wie von der Theorie gefordert, auf parallelen Geraden, aus deren Steigungsmaß sich eine Grenzwellenlänge von 1,4 μ entsprechend einer Elektronenaustrittsarbeit von 0,88 Volt, ergibt. Ähnliche Ergebnisse wurden für Selenphotoelemente erhalten (Fig. 80) und aus dem Steigungsmaß der Geraden eine Grenzwellenlänge von 840 mμ und eine Elektronenaustrittsarbeit von 1,46 Volt errechnet. Mit der gleichen Meßanordnung wurde weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit für ein Selenphotoelement bei -160^0 bestimmt. Die so ermittelte lichtelektrische Gerade ist ebenfalls in Fig. 80 dargestellt, sie verläuft parallel zu der bei 20^0 gemessenen lichtelektrischen Geraden. Hiernach ist also der photoelektrische Elementarprozeß temperaturunabhängig, ganz im Gegensatz zu dem äußeren Photostrom und der Photo-EMK, die wegen der großen Temperaturabhängigkeit des Halbleiterwiderstandes und anderer Einflüsse sekundärer Art weitgehend temperaturabhängig sind.

In scheinbarem Widerspruch mit der größeren photoelektrischen Leistung der Selenphotoelemente scheint die größere Austrittsarbeit der Elektronen zu stehen. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß die Quantenbeziehung, die für die Bestimmung der Austrittsarbeit zugrunde gelegt wurde, stets nur in der Energiebilanz des einzelnen Elementarvorganges zum Ausdruck kommt, nicht aber im äußeren Nutzeffekt, oder anders ausgedrückt: Wenn ein lichtelektrischer Prozeß eintritt, verläuft er nach der Quantenbeziehung, ob er jedoch eintritt, hängt von anderen, oft nicht völlig bekannten Vorgängen ab.

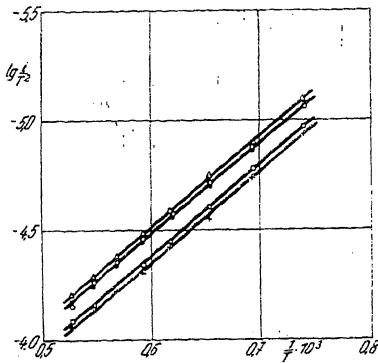



Fig. 79.
Lichtelektrische Gerade verschiedener Cu_2O-Zellen.
Nach B. LANGE und TH. W. SCHMIDT

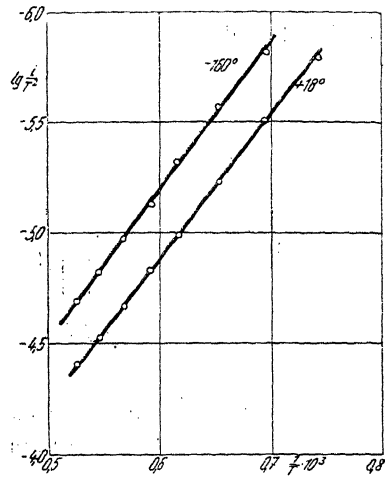



Fig. 80.
Lichtelektrische Gerade eines Se-Photoelementes bei verschiedenen Temperaturen.
Nach B. LANGE u. TH. W. SCHMIDT

Außerdem wurde für einen Bleisulfid-Lichtdetektor nach Fig. 15 die lichtelektrische Gerade bestimmt. Auch hierfür wurde die RICHARDSON'sche Beziehung bestätigt und die sehr hohe Grenzwellenlänge von 4,53 μ gefunden.

POHL und PRINGSHEIM (89) haben bereits darauf hingewiesen, daß die Grenzwellenlänge in irgendeinem Zusammenhang mit den Atomkonstanten des Materials stehen müßte. Bisher war es jedoch noch nicht gelungen, eine eindeutige Beziehung aufzufinden.

Für die nach der lichtelektrischen Geraden bestimmte Grenzwellenlänge fand TH. W. SCHMIDT folgende empirische Beziehung:

$$\lambda_0 = 0{,}384\, e^{\frac{M}{100}}\, \mu\,,$$

wonach die Grenzwellenlänge eine Funktion des Molekulargewichtes M (Atomgewichtes) ist. Wie Fig. 81 zeigt, fallen in logarithmischer Darstellung die Meßpunkte für verschiedene Alkali- und Halbleiterphotozellen mit hoher Genauigkeit auf die Gerade nach obiger Gleichung. Eine Ausnahme bildet nur der Meßwert von Kupferoxydul, der eine größere Abweichung zeigt. Nimmt man aber nach R. VOGEL und W. POCKER (90) an, daß bei der Oxydation des Kupfers über 1000° ein Eutektikum von 32% CuO und 68% Cu_2O entsteht, so zeigt das diesem Mischungsverhältnis entsprechende Molekulargewicht eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Grenzwellenlänge. Wir haben bereits bei unseren Ausführungen über Halbleiter (S. 34) gesehen, daß bei Cu_2O–H-Zellen die photoelektrisch wirksamen Zentren eingelagerte CuO-Moleküle sind. In Übereinstimmung hiermit zeigt sich der Einfluß des CuO auch bei der Bestimmung der Grenzwellenlänge nach obiger Beziehung. Wir können jedoch über die photoelektrisch wirksamen Zentren die weitere Aussage machen, daß sie aus einer eutektischen Mischung des CuO und Cu_2O nach dem von W. POCKER und R. VOGEL gefundenen Mischungsverhältnis bestehen.

Fig. 81.
Molekulargewicht und Grenzwellenlänge. Nach B. LANGE und TH. W. SCHMIDT

Bei der Besprechung der Halbleitereigenschaften haben wir außerdem darauf hingewiesen, daß Cu_2O nicht nur Gitterstörstellen mit CuO aufweist, sondern daß auch neutrale Cu-Atome in das Gitter eingelagert sein können. Wir haben es bereits als wahrscheinlich hingestellt, daß diese Cu-Atome die photoelektrischen Zentren des Vorderwandeffektes sind. Auch hierfür finden wir eine Bestätigung durch die Lage des Cu-Punktes auf der Geraden nach obiger Beziehung über Atomgewicht und Grenzwellenlänge. Hieraus ergibt sich für Cu-Atome eine Grenzwellenlänge von etwa 720 mμ in guter Übereinstimmung mit optischen Messungen an Cu_2O–V-Zellen.

Erwähnt sei, daß die vorstehende Beziehung jedoch nur für den selektiven Photoeffekt gilt, wie er bei Alkali- und Halbleiterphotozellen, bei denen fein verteilte Atome photoelektrisch wirksam sind, vorliegt. Kompakte Metalle, die keinen selektiven Effekt zeigen, gehorchen dieser Beziehung nicht.

8. Die Einwirkung eines Magnetfeldes

Da der Halbleiterphotoeffekt durch das Fließen lichtelektrisch ausgelöster Elektronen bedingt ist, war anzunehmen, daß Magnetfelder eine Ablenkung der Elektronenbahn hervorrufen und somit eine Änderung des Photostromes bewirken. E. Rupp (91) hat diese Annahme bestätigt und nachgewiesen, daß sich bei Cu_2O-V-Zellen der Photostrom und der Zellenwiderstand mit der Feldstärke ändern (Fig. 82), daß dieser Effekt jedoch erst bei höheren Feldstärken merklich wird. In einer weiteren Arbeit untersucht Rupp (91) Cu_2O–H-Zellen und PbS-Kristalle und weist nach, daß sich der Photostrom ungefähr proportional mit dem Quadrat der Feldstärke ändert. Nach Rupp ist bei Cu_2O–V-Zellen die größte Änderung des Photostromes und des Zellenwiderstandes dann vorhanden, wenn die Beleuchtung unter 45^0 auf die Zellenoberfläche fällt und diese einen Winkel von 45^0 mit den magnetischen Feldlinien bildet.

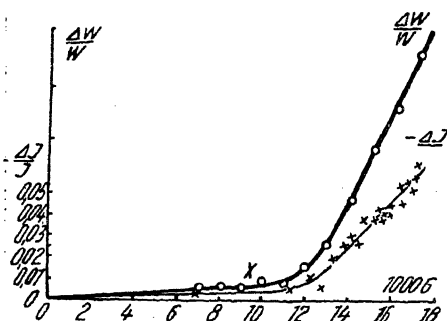



Fig. 82.
Prozentuale Änderung des Photostromes $\frac{\Delta J}{J}$ und des Widerstandes $\frac{\Delta W}{W}$ einer Cu_2O–V-Zelle unter der Einwirkung eines magnetischen Feldes. Nach E. Rupp

B. Lange und C. Schusterius haben den Einfluß magnetischer Felder auf Selenphotoelemente mit einer Trägerplatte aus Eisen untersucht und hierbei ein merklich verschiedenes Verhalten gefunden. Hiernach ist bei senkrechter Stellung der Selenschicht zu den magnetischen Kraftlinien und diffuser Beleuchtung die maximale Änderung des Photostromes nachweisbar, die beim Drehen der Zelle verhältnismäßig schnell abnimmt und ihr Minimum erreicht, wenn die Zelle parallel zu den Feldlinien steht. Wie aus Fig. 83 ersichtlich, erfolgt die Abnahme des Photostromes nicht quadratisch mit

der Feldstärke, sondern erheblich stärker. Die in der Figur angegebene Feldstärke wurde mit einer Wismutspirale ohne Zelle bestimmt. Die wirksame Kraftliniendichte wurde durch die Zelle, welche $^2/_3$ des Polabstandes ausfüllte, erhöht.

Untersuchungen über die Beeinflussung des Kristallphotoeffektes durch ein magnetisches Feld hat G. Groetzinger (92) ausgeführt. Fällt die Richtung von Licht und Photostrom zusammen und ist das magnetische Feld senkrecht zur Lichtrichtung (Longitudinaleffekt), so ist selbst bei Feldstärken von 34600 Gauss eine kaum merkliche Verringerung der Photo-EMK von 64 auf 63,6 mV nachweisbar. Bei einer abgeänderten Anordnung nach Fig. 84, in welcher Licht, Magnetfeld und Richtung der Abnahmeelektroden senkrecht zueinander stehen, fließt jedoch zwischen den ohne Feld auf gleichem Potential befindlichen Abnahmeelektroden ein Strom, der linear mit der Feldstärke ansteigt. Beobachtet man den Kristall in der Lichtrichtung, und verläuft die Richtung des magnetischen Feldes von rechts nach links, so entsteht an der Oberseite des Kristalles ein positives Potential. Beim Kommutieren des Magnetfeldes ändert sich die Richtung dieser Spannung, die Groetzinger als „magnetischen Transversaleffekt des Kristallphotoeffektes" bezeichnet.

Fig. 83.
Prozentuale Abnahme des Photostromes eines Se-Photoelementes unter der Einwirkung eines magnetischen Feldes.
Nach B. Lange und C. Schusterius

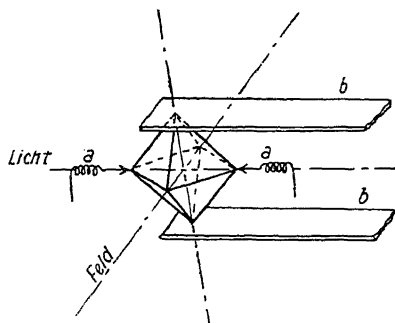



Fig. 84.
Schema des magnetischen Transversaleffektes des Kristallphotoeffektes.
Nach G. Groetzinger

Diese Erscheinung hat eine Ähnlichkeit mit dem Halleffekt,

nur daß unterschiedlich hierzu keine äußere Spannung benötigt wird, sondern der Elektronenfluß im Kristall durch das Licht bewirkt wird. GROETZINGER untersucht auch den Halleffekt mit der gleichen Anordnung (Fig. 84) derart, daß er über die Drähte *a* eine äußere Spannung an den Kristall legt und bei einer Beleuchtungsstärke von 50400 Lux und einer magnetischen Feldstärke von 27000 Gauss die Änderung des Sekundärstromes in Abhängigkeit vom Primärstrom bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Fig. 85 dargestellt. Die Kurven 1,1 beziehen sich auf den Fall, daß die Richtung des Primärstromes mit der Richtung des Photostromes übereinstimmt, während die Kurven 2,2 für die entgegengesetzte Richtung gelten. Bei der Primärstärke 0, d. h. ohne Spannung in den Zuführungsdrähten zum Kristall, sind Sekundärströme vorhanden, die dem Transversaleffekt entsprechen. Wird nunmehr eine Spannung in Richtung des Photostromes angelegt, so steigt der Sekundärstrom linear mit dem Primärstrom. Ist die angelegte Spannung aber entgegengesetzt gerichtet, so nimmt der Sekundärstrom ab und verschwindet für einen Primärstrom von etwa $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ Amp. GROETZINGER erscheint es bemerkenswert, daß eine so beträchtliche Primärstromstärke erforderlich ist, um den durch den Transversaleffekt hervorgerufenen Strom zu kompensieren. Mit anderen Worten, um den Transversaleffekt durch einen Halleffekt zu erklären, müßten die Photoströme im Kristall ebenso stark sein, wie die benötigten Kompensationsströme, während GROETZINGER nur 100mal so kleine äußere Photoströme mißt. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die äußeren Photoströme nur dem Potentialgefälle im Kristall entsprechen, während die im Kristall fließenden

Fig. 85.
Abhängigkeit des Halleffektes eines in der Richtung des Photostromes durchleuchteten Cu_2O-Kristalles am Primärstrom. Nach G. GROETZINGER

primären Photoströme erheblich größer sind und durchaus 10^{-5} Amp. betragen können und dementsprechend der Transversaleffekt als eine Hallspannung des lichtelektrischen Primärstromes zu erklären wäre.

Magnetische Messungen ermöglichen uns jedoch noch einen weiteren Aufschluß über die Natur des Halbleiterphotoeffektes.

Rupp (91) hat nämlich nicht nur die Einwirkung des Magnetfeldes auf den Photostrom untersucht, sondern auch die magnetische Widerstandsänderung eines Leitungsstromes an demselben Halbleitersystem und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen ein gleiches Verhalten zeigen wie die Leitungselektronen, und daß der Mechanismus der Elektrizitätsbewegung in beiden Fällen ein sehr ähnlicher ist.

9. Die kapazitiven Eigenschaften

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der Isolierschichtzellen ist ihre Kapazität, die von der dünnen Isolierschicht gebildet wird, die sich zwischen Halbleiter und Metallelektrode befindet, entsprechend unseren Ausführungen über das Ersatzschaltbild (Fig. 37b) dieser Zellen.

Fig. 86.
Scheinwiderstandsdiagramm einer Cu_2O-Gleichrichterplatte bei 20°. Nach Schottky und Deutschmann

W. Schottky und W. Deutschmann (93) haben bereits früher die kapazitiven Eigenschaften an Cu_2O-Gleichrichterplatten bestimmt und auf Grund dieser Messungen die in Fig. 86 dargestellten Ergebnisse mit einer Wechselspannung von 20 mV an der Gleichrichterplatte erhalten. Die Kurvenpunkte fangen bei negativen Vorspannungen mit kleinen Koordinatenwerten an, wachsen bis zu verhältnismäßig großen Werten mit einem Maximum bei etwa — 0,3 Volt und schrumpfen dann sehr zusammen. Bei + 0,08 Volt Vorspannung sind die Werte bereits so klein, daß ihre Messung schwierig wird. Aus diesen Messungen kann die wirksame Kapazität c errechnet werden, die für eine Platte mit 11 cm² Oberfläche bei der Vorspannung 0 etwa 0,3 μF beträgt. Ist D die Dielektrizi-

tätskonstante der Isolierschicht, h der Plattenabstand eines Kondensators äquivalenter Schichtdicke, so errechnet sich diese aus der Beziehung

$$c = \frac{D}{4\pi h}\,.$$

Da die Dielektrizitätskonstante des Cu_2O etwa 12 ist, ergibt sich hieraus eine Isolierschichtdicke von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm unter der Voraussetzung, daß die Isolierschicht die Metallelektrode lückenlos überdeckt. Wir erwähnten bereits, daß F. WAIBEL (27) aus Ätzversuchen für Cu_2O-V-Zellen eine Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-6}$ cm nach-

Fig. 87.
Scheinwiderstandsdiagramm eines Se-Photoelementes (Weston Photronic). Nach L. A. WOOD

gewiesen hat. Die vorstehenden Messungen wurden nur mit Cu_2O-Gleichrichterplatten ausgeführt und geben daher noch keinen Aufschluß über die uns besonders interessierende Zellenkapazität in Abhängigkeit von der Belichtung und der Frequenz. Derartige Messungen wurden von L. A. WOOD (94) an Weston-Selenphotoelementen (Photronic) ausgeführt. Wie zu erwarten (Fig. 87), ergibt sich für die reelle und imaginäre Komponente des komplexen Scheinwiderstandes ein ganz ähnliches Verhalten wie bei der Cu_2O-Gleichrichterlamelle, nur daß ein merklicher Unterschied zwischen den Dunkel- und Hellwerten vorhanden ist, und daß das Zentrum der Meßkreise nicht auf der Abszisse liegt, sondern oberhalb, entsprechend einem Phasenwinkel von etwa 10° zwischen Photostrom und Photo-

spannung. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Beleuchtung und der Frequenz ist in Fig. 88 dargestellt. Wie hieraus ersichtlich, nimmt die Zellenkapazität mit der Beleuchtung zu und mit steigender Frequenz ab, gerade umgekehrt wie der Widerstand der Isolierschicht, der mit der Beleuchtung und auch mit steigender Frequenz abnimmt.

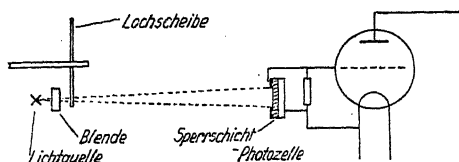
Fig. 88.
Kapazität eines Se-Photoelementes (Weston Photronic) in Abhängigkeit von der Frequenz und Beleuchtungsstärke. Nach L. A. WOOD

Besonders störend macht sich die Kapazität der Photoelemente bei Übertragung höherer Lichtfrequenzen, z. B. beim Tonfilm und Fernsehen, bemerkbar. Über die Einwirkung der Kapazität auf den Frequenzgang werden wir im nächsten Abschnitt näher eingehen.

10. Die Frequenzabhängigkeit

Aus zahlreichen Untersuchungen an Vakuumphotozellen ist die weitgehende Trägheitslosigkeit des äußeren lichtelektrischen Effektes hinreichend erwiesen. Es bestehen auch keinerlei Gründe für die Annahme einer Trägheit des lichtelektrischen Elementarvorganges der Elektronenabspaltung. So konnten bereits E. MARX und K. LICHTENECKER nachweisen, daß selbst bei Belichtungszeiten von $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ sec kein Anzeichen einer Trägheit vorhanden war. Bei gasgefüllten Zellen ist dagegen wegen der Bildung unstabiler Atome während der Belichtung und anschließender Ionisierung bereits bei Frequenzen von 10^4 Hz eine merkliche Trägheit vorhanden, die von der Saugspannung abhängt. Bei einer technischen Cs-Zelle beträgt z. B. die Trägheit bei 10^4 Hz und 60 Volt Saugspannung nur 10%, bei 150 Volt dagegen schon nahezu 50%.

Bei Halbleiterphotozellen liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Außer der trägheitslosen Elektronenabspaltung müssen wir hier die Nachlieferung der Elektronen, d. h. ihre Wiederanlagerung

an die photoelektrisch wirksamen Zentren, berücksichtigen. Hierzu kommt, wie wir bereits im vorigen Kapitel sahen, eine scheinbare Trägheit, verursacht durch die Kapazität der Zelle, die von der Dicke der zwischen Halbleiter und Vorderelektrode befindlichen Isolierschicht abhängt.

Schematische Versuchsanordnung zur Bestimmung der Frequenzabhängigkeit an Photoelementen. Nach P. GÖRLICH

Genauere Untersuchungen über den Frequenzgang an Cu_2O- und Se-Photoelementen führte P. GÖRLICH (95) mit der in Fig. 89 dargestellten Schaltanordnung aus. Mit einer rotierenden Lochscheibe (Lichtsirene) wurde der auf die Zelle fallende Lichtstrahl unterbrochen und für die Messung der kleinen Photospannungen ein Widerstandsverstärker, in dessen Ausgang ein Röhrenvoltmeter lag, benutzt. Wie aus Fig. 90 hervorgeht, zeigt eine Cu_2O–V-Zelle nur eine geringe Abnahme der Amplitude der Photo-EMK mit der Frequenz, ähnlich einer guten gasgefüllten Alkalizelle. Für ein Se-Photoelement ergab sich bereits eine stärkere Frequenzabhängigkeit.

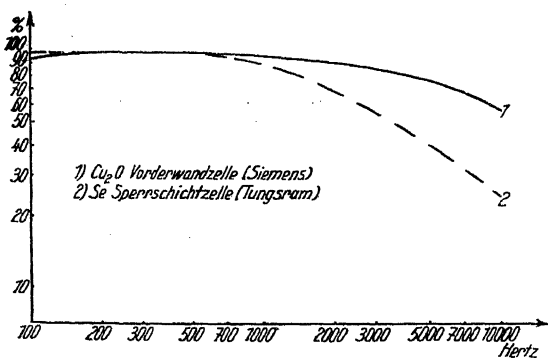



Fig. 90.
Frequenzgang einer Cu_2O–V-Zelle und eines Se-Photoelementes. Nach P. GÖRLICH

W. LEO und C. MÜLLER (96) haben neuerdings mit einer mustergültigen Apparatur gleichartige Untersuchungen gemacht und hierbei erheblich größere Frequenzabhängigkeiten gefunden (Fig. 91), die außerdem merklich vom Ankoppelungswiderstand abhängen und auch für einzelne Zellen sehr verschieden sind. Die jeweils erhaltenen Frequenzkurven sind danach weitgehend von willkürlichen äußeren Verhältnissen abhängig. Außerdem können leicht Meßfehler entstehen durch ungleichmäßigen Lauf der Lochscheibe oder mangelnde

Sinusform des Lichtstromes. LEO und MÜLLER arbeiten daher nur mit auslaufender Lochscheibe bei abgeschaltetem Motor. Gerade restliche Fremdfrequenzen durch Übertragung von Motorerschütterungen auf die Lochscheibenwelle oder eine schlagend laufende Lochscheibe können die Resultate völlig entstellen. Wie aus Fig. 92 hervorgeht, ist bei Überlagerung von 50% einer Frequenz von 60 Hz ein völlig verschiedener Frequenzgang vorhanden. Diese Abflachung, die einen wesentlich verbesserten Frequenzgang vortäuscht, kommt dadurch zustande, daß die Zelle nur der tieferen Frequenz folgt, und zwar um so mehr, je weiter Sirenenfrequenz und Überlagerungs-

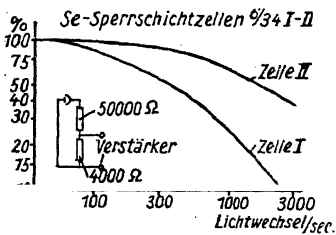



Fig. 91.
Frequenzgang verschiedener Se-Photoelemente.
LEO und

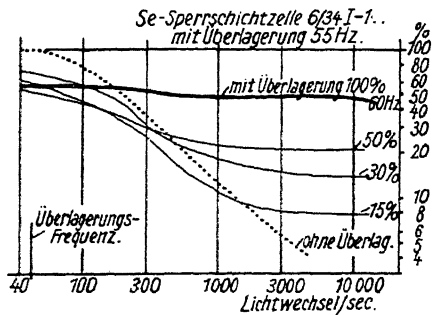



Fig. 92.
Einfluß von Überlagerungsfrequenzen.
Nach LEO und MÜLLER

frequenz auseinanderrücken und je größer die Überlagerungsamplitude ist.

Einen Einfluß der Lichtintensität auf den Frequenzgang konnten MÜLLER und LEO bei einer Helligkeitsänderung 1 : 5 nicht nachweisen, wohl aber einen Einfluß der beleuchteten Zellenfläche, da der Widerstand der Zelle wesentlich vom Querschnitt der beleuchteten Fläche abhängt. Berücksichtigt man dies nicht und wird mit der Intensität gleichzeitig die beleuchtete Fläche der Zelle geändert, so ergibt sich eine stärkere Frequenzabhängigkeit von der Lichtintensität. Eine größere Intensitätsabhängigkeit des Frequenzverlaufes tritt jedoch auf, wenn mit Belastungswiderständen gearbeitet wird, die groß sind gegen den inneren Zellenwiderstand. Durch Wahl hinreichend kleiner Außenwiderstände läßt sich dieser Einfluß, allerdings unter Verminderung der Empfindlichkeit, vermeiden.

Die Trägheit der Zellen ist, wie bereits erwähnt, größtenteils auf die Kapazität der Zelle zurückzuführen. Nimmt man an, daß

der photoelektrische Prozeß selbst trägheitslos verläuft, eine Annahme, die nicht ganz zutrifft, so läßt sich auch aus dem Frequenzgang die Zellenkapazität errechnen. Setzen wir voraus, daß der Belastungswiderstand R_a der Zelle hinreichend klein ist gegen ihren inneren Widerstand, und ist A_ν das Verhältnis der Restamplitude bei der Frequenz ν zur ursprünglichen Amplitude bei niederer Frequenz, so ist

$$C = \frac{1 - A_\nu}{2\,\pi\, r\, A_\nu\, R_a}\,.$$

Leo und Müller errechnen nach dieser Formel für verschiedene Halbleiterphotozellen Kapazitätswerte von 0,03 bis 0,2 μF, die mit den Angaben im vorigen Kapitel gut übereinstimmen.

L. Bergmann (97) untersucht den Einfluß einer kontinuierlichen Zusatzbelichtung bei 1000 Hz in Abhängigkeit vom Widerstand, der in Reihe mit der Zelle liegt. Wird die Zelle zusätzlich belichtet, so verringert sich der Strom des Verstärkers um so mehr, je größer der Widerstand im Zellenkreis und je höher die zusätzliche kontinuierliche Beleuchtungsstärke ist (Fig. 93).

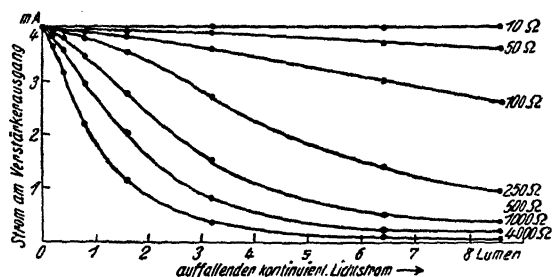



Fig. 93.
Einfluß kontinuierlich zugestrahlten Lichtes auf den Photostrom bei 1000 Hz bei verschiedenen Widerständen im Zellenkreis. Nach L. Bergmann

Wie wir bereits vorstehend berichteten, wächst bei gasgefüllten Alkalizellen mit zunehmender Saugspannung zwar der Photostrom, gleichzeitig nimmt jedoch die Trägheit der Zellen erheblich zu. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Halbleiterphotozellen. Auch hier bewirkt eine Vorspannung eine Steigerung des Photostromes unter gleichzeitiger wesentlicher Vergrößerung ihrer Trägheit durch photoelektrische Sekundärströme. Diese Sekundärströme überlagern dann vollständig den primären Photostrom, so daß derartige Zellen sich wie lichtelektrische Widerstandszellen verhalten. Ist die Zellenvorspannung jedoch klein und überwiegt der Halbleiterphotoeffekt, so ist die Photowechselspannung merklich von der Richtung der angelegten Vorspannung abhängig. Eine kleine Vorspannung in Richtung der Photoelektronen bremst die Photoelektronen und verringert

somit die Photowechselspannung. Eine positive Vorspannung wirkt dagegen vergrößernd, so wie aus der in Fig. 94 dargestellten Messung von H. KERSCHBAUM (98) an einer Cu_2O–V-Zelle ersichtlich. Die gleichzeitige Zunahme der Trägheit des Photoeffektes mit der Vorspannung geht aus Fig. 95 hervor. Eine merkliche Vergrößerung der Photospannung durch Vorspannung wird nur bei niederen Frequenzen erzielt, während der Nutzeffekt mit steigender Frequenz rasch abnimmt und bei 10000 Hz größtenteils geringer wird als ohne Vorspan- Bei Selenphotoelementen ist die Zunahme der Trägheit mit der Vorspannung noch stärker. Berücksichtigt man weiterhin die Verringerung der Haltbarkeit der Zelle mit steigender Vorspannung, die Gefahr eines Durchschlagens der Isolierschicht, die Notwendigkeit einer Vorspannungsbatterie und vor allem die wesentlich zunehmende Inkonstanz, so kommt man zu dem Schlüß, daß die Anwendung einer Vorspannung bei Halbleiterphotozellen meistens unzweckmäßig ist. Im Gegensatz zu den Photowiderständen und den Alkali-

Fig. 94.
Abhängigkeit der Photowechselspannung Cu_2O–V-Zelle von der Vorspannung. Nach H. BAUM

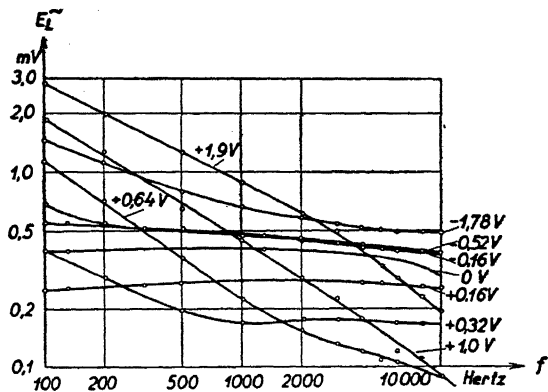



Fig. 95.
Frequenzabhängigkeit der Photowechselspannung einer Cu_2O–V-Zelle bei verschiedenen Vorspannungen. Nach H. KERSCHBAUM

zellen ist gerade die Anwendbarkeit der Halbleiterphotozellen ohne Hilfsspannung als selbständiges Lichtelement ihr charakteristisches und wertvolles Merkmal.

Über den Frequenzgang der Kristallphotozellen liegen bisher keine Messungen vor; es ist zu erwarten, daß derselbe geringer als bei Isolierschichtzellen ist, da die Kapazität der Kristallzellen klein ist.

Der Frequenzgang der elektrolytischen Acturus-Cu_2O-Zelle ist bekannt und ist ähnlich wie der einer Cu_2O–V-Zelle.

Der Frequenzgang der Halbleiterphotozellen interessiert jedoch nicht nur für ihre technische Anwendung. Physikalisch interessant ist die Frage nach der wirklichen Trägheit des photoelektrischen Vorganges. Wir erwähnten bereits, daß die Auslösung der Photoelektronen mit keiner merklichen Trägheit verläuft, daß jedoch die Nachlieferung der Elektronen, insbesondere ihre Anlagerung an die photoelektrisch wirksamen Zentren, träge verläuft. Wieder angelagert können natürlich auch die primär ausgelösten Elektronen werden, so daß unsere Frage auf eine Bestimmung der Lebensdauer der Photoelektronen im Halbleiter hinausläuft.

B. Schönwald (73) hat hierüber Untersuchungen an Cu_2O durchgeführt und die Lebensdauer der Photoelektronen im Cu_2O aus dem Frequenzgang der Leitfähigkeitsänderung bestimmt. Aus der geringen Frequenzabhängigkeit errechnet Schönwald eine mittlere Lebensdauer der Photoelektronen von $2 \cdot 10^{-5}$ sec.

11. Haltbarkeit und Ermüdung

Seit Beginn der Anwendung photoelektrischer Zellen für photometrische Zwecke wurde die Frage nach ihrer Haltbarkeit und Ermüdung oft und heiß umstritten. So hat W. Hallwachs (99) bereits 1906 eine ausführliche Untersuchung über die „lichtelektrische Ermüdung" an Cu, Pt, Zn und Fe ausgeführt. Hallwachs gelang bereits damals der Nachweis, daß es sich bei den beobachteten Ermüdungserscheinungen um keinen lichtelektrischen Vorgang handelt, etwa vergleichbar mit der Abnutzung chemischer Elemente bei Stromentnahme oder Lagerung, sondern lediglich um äußere Einwirkungen auf die Zelle. Hallwachs konnte nachweisen, daß es besonders der Ozongehalt der Luft ist, der die Oberfläche der Metalle beeinflußt und hierdurch eine Abnahme ihres Photostromes bewirkt. Im Vakuum verhielten sich die Zellen konstant. Zu dem gleichen Ergebnis kam man späterhin bei den Alkalizellen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Halbleiterphotozellen. Auch

hier ist vom physikalischen Standpunkt aus keine zeitliche Änderung des lichtelektrischen Effektes zu erwarten, abgesehen von chemischen Änderungen der Halbleiterschicht, die sich aber durch Vakuumeinschluß oder durch gute Lackierung verhindern lassen.

Im Unterschied zu den Alkalizellen beobachtet man aber neben der sehr langsamen zeitlichen Änderung der Empfindlichkeit eine reversible zeitliche Ermüdung, die sofort bei Belichtung einsetzt und in einigen Minuten abklingt. Beim Verdunkeln wiederholt sich dieser Vorgang in umgekehrtem Sinne.

Wir wollen daher Haltbarkeit und Ermüdung gesondert behandeln und wenden uns zuerst der Frage nach der Haltbarkeit, d. h. der Konstanz über längere Zeitabschnitte zu.

Da wir einleitend bereits als Grund für eine zeitliche Inkonstanz eine chemische Änderung der Zelle kennengelernt haben, wird man nicht bei allen Halbleiterzellen die gleiche Änderung erwarten, sondern je nach der chemischen Widerstandsfähigkeit des Halbleiters und der Vorderelektrode eine verschiedene Haltbarkeit erwarten. Die Erfahrung hat dies bestätigt. So ist beispielsweise eine Cu_2O–H-Zelle mit einer kompakten metallischen Randelektrode erheblich konstanter als eine Cu_2O–V-Zelle mit kathodisch aufgestäubter Silberelektrode. Sowohl die dünne Silberschicht als auch die Isolierschicht leiden unter atmosphärischen Einflüssen. Eine derartige Zelle kann daher in wenigen Tagen in ihrer Empfindlichkeit um mehr als die Hälfte zurückgehen, wie BULIAN (100) in einer Untersuchung an Cu_2O–V-Zellen nachgewiesen hat. Hiernach war die Ermüdung am stärksten in den ersten 50 Stunden der Bestrahlung. Nach etwa 150 Stunden scheint der Photostrom einen konstanten Wert anzunehmen, der sich auch nach Abschaltung der Belichtung nicht ändert, sondern bei erneuter Belichtung wieder mit demselben Wert einsetzt. Es liegt also keine reversible Ermüdung vor, sondern eine wirkliche Änderung der Zellenempfindlichkeit. Vollkommen konstant verhielt sich dagegen eine gleichartige Cu_2O–V-Zelle bei Einschluß in ein Vakuum oder ein mit Argon gefülltes Gefäß. Hiermit ist hinreichend die chemische Ursache der Alterung bewiesen. Cu_2O–H-Zellen verhielten sich dagegen auch ohne Luftabschluß konstant.

Dauerversuche mit Selenphotoelementen sind nicht so einfach durchführbar wie die vorstehend beschriebenen Messungen an Cu_2O-Zellen, da Se-Photoelemente besonders bei starken Beleuchtungen einen viel stärkeren Ermüdungseffekt als Cu_2O-Zellen zeigen. Da wir jedoch

zuerst die Frage nach der Konstanz über längere Zeitabschnitte erörtern wollen, müssen wir beide Effekte trennen. Um dies zu erreichen, kann man so verfahren, daß Dauerbelichtung und Kontrollmessungen getrennt erfolgen, so daß die Zelle vor jeder Kontrollmessung 1—2 Stunden verdunkelt wird und dann mit einer Lampe gemessen wird, deren Beleuchtungsstärke sorgfältig kontrolliert ist.

Derartige Untersuchungen über die zeitliche Änderung von Selenphotoelementen teilte bereits früher B. LANGE (101) mit. Wie aus Fig. 96 hervorgeht, wurde bei einer Dauerbelichtung mit 3000 Lux in 18 Tagen lediglich ein Anstieg des Photostromes beobachtet (Kurve I). Im Gegensatz zur Cu_2O–V-Zelle tritt also keine Abnahme der Wirkung, sondern sogar eine Verbessserung der Zelle ein. Um in kurzer Zeit ein Bild über die Haltbarkeit der Zellen zu erhalten, wurden einige Zellen bei der Belichtung gleichzeitig durch eine Vorspannung mit 25 mA belastet. Auch hierbei zeigte sich (Kurve II) eine anfängliche Steigerung des Photoeffektes, die allmählich wieder abnimmt, so daß bei einer Gesamtbelichtung von 144000 Luxstunden der Endwert noch über dem Anfangswert liegt. Dieser Versuch zeigt, daß die zeitliche Änderung der photoelektrischen Eigenschaften der Zelle von ihrer Belastung abhängt. Man konnte demnach erwarten, daß Zellen bei geringerer Beleuchtung sich noch konstanter verhalten. Derartige Versuche wurden neuerdings von B. LANGE mit verbesserten Se-Photoelementen Type S 50 mit Platinelektrode bei sehr verschiedenen Beleuchtungsstärken für offene, kurz geschlossene und mit 2000 Ohm belastete Zellen wiederholt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Kontrollmessungen wurden bei 1000 Lux ausgeführt, und zwar wurde der Photostrom bei einem äußeren Widerstand von 100 und 1000 Ohm gemessen, um gleichzeitig hieraus den nach Formel (6) auf S. 64 berechneten Zellenwiderstand zu kontrollieren. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist, abgesehen von dem Versuch im Sonnenlicht, überhaupt keine eindeutige Änderung des Photostromes nachweisbar. Die beobach-

Fig. 96.
Zeitliche Änderung des Photostromes eines Se-Photoelementes bei Dauerbelichtung mit 3000 Lux. Kurve I Zelle unbelastet. Kurve II Zelle mit 25 mA belastet.
Nach B. LANGE

teten täglichen Schwankungen sind auf Unterschiede in der Dunkelpause und geringe Schwankungen der Beleuchtungsstärke der Meßlampe zurückzuführen. Soweit die nur geringen Änderungen überhaupt einen sicheren Schluß erlauben, ergibt sich auch aus diesen Versuchen, daß bei allen Zellen der Photostrom anfänglich steigt, und daß die Änderung für niedere Außenwiderstände kleiner ist und vielfach überhaupt nicht mehr nachweisbar wird. Wahrscheinlich beruhen die beobachteten Änderungen lediglich auf einer geringfügigen Änderung des Zellenwiderstandes. Bei den dem Sonnenlicht ausgesetzten Zellen ist allerdings eine allmähliche Abnahme des Photostromes deutlich, wahrscheinlich verursacht durch die gleichzeitige Einwirkung atmosphärischer Einflüsse und die starke Erwärmung der Zelle durch die Sonnenstrahlung. Bei mittleren und kleineren Beleuchtungsstärken zeigen die Zellen dagegen eine gute zeitliche Konstanz, die vom äußeren Widerstand weitgehend unabhängig ist. Zu einem wesentlich verschiedenen Ergebnis kommen GRUNDMANN und KASSNER (102) in ihrer „Untersuchung an Se-Sperrschichtphotozellen insbesondere im Hinblick auf die Verwendbarkeit dieser Zellen zu meteorologischen Messungen." GRUNDMANN und KASSNER finden ein völlig ungleichmäßiges und inkonstantes

Tabelle 3

Dauerversuch mit verschiedenen Se-Photoelementen Type S 50

Beleucht.-stärke	500 Lux	500 Lux	500 Lux	Tageslicht[1])	Sonnenlicht[2])	dunkel
Belastung	2000 Ω	k. geschl.	offen	kurz geschl.	kurz geschl.	offen
Zellen Nr.	391	395	396	386	385	401
Tage	i[3])	i	i	i	i	i
0	21/45	21/42	22/43	22/43	21/41	21/45
1	22/45	22/40	23/41	23/43	22/40	22/45
2	22/44	21/40	23/41	23/42	22/41	21/45
4	21/44	21/41	22/41	23/43	21/41	21/45
8	23/44	22/41	22/41	23/43	21/41	21/44
16	22/44	21/41	22/41	22/42	21/40	21/44
32	23/43	21/41	23/41	22/42	19/39	21/44
50	22/44	22/41	22/41	22/42	19/39	21/44

[1]) Am Nordfenster maximal 10000 Lux.

[2]) Am Südfenster maximal 100000 Lux.

[3]) Photostrom in Mikroamp. Kontrollmessung mit 1000 Lux für 1000 und für 100 Ω äußeren Widerstand.

Verhalten, das jedoch dadurch seine Erklärung findet, daß keine Dunkelpause zwischen Beleuchtung und Kontrollmessung eingeschaltet wurde. Hierdurch sind reversible Ermüdung und zeitliche Änderung in völlig unkontrollierbarer Weise überlagert. Diesen ungünstigen Ergebnissen wurde auch bereits von L. Bergmann (103) und R. Sewig (104) widersprochen und darauf hingewiesen, daß die von Grundmann und Kassner verwandten Zellen anscheinend Kontaktfehler besaßen.

Wir wenden uns nunmehr der reversiblen Ermüdung zu. Dieser Vorgang erinnert an die träge Einstellung bei Selenwiderstandszellen, die durch Sekundärströme verursacht wird. Beim primären Halbleiterphotoeffekt schien eine solche träge Einstellung nicht verständlich. Man suchte daher nach anderen Ursachen und vermutete einen Temperatureinfluß derart, daß durch die langsame Ermüdung der Zelle je nach der Größe des Temperaturkoeffizienten eine langsame Änderung des Photostromes erfolgt. Die bei großen Beleuchtungsstärken beobachteten Änderungen werden sicherlich zum Teil durch die Erwärmung verursacht. Aber selbst bei sorgfältigem Ausschluß der Wärmestrahlung ist ebenfalls eine Ermüdung nachweisbar. B. Lange (70) konnte nachweisen, daß dieser Ermüdungseffekt durch eine langsame Widerstandsänderung der Isolierschicht verursacht wird. In Fig. 97 ist die prozentuale Abnahme des Photostromes eines Se-Photoelementes bei 1000 Lux dargestellt und anschließend die Widerstandsänderung der verdunkelten Zelle. Der Zellenwiderstand war während der Belichtung gesunken und stieg nach der Verdunkelung in 10 Minuten um 30%. Es überlagert sich dem primären Photoeffekt demnach eine innere Widerstandsänderung und verursacht hierdurch eine Verringerung des äußeren Photostromes. Da die Widerstandsänderung des Selens ihr Maximum bei 700 mμ hat, der Halbleiterphotoeffekt jedoch bei 580 mμ, läßt sich diese bei photometrischen Messungen störende Erscheinung durch An-

Fig. 97.
Abnahme des Photostromes bei der Belichtung eines Se-Photoelementes und Änderung des Zellenwiderstandes nach der Verdunkelung. Nach B.

wendung eines Filters verringern, das den Wellenbereich absorbiert, der die Widerstandsänderung verursacht. So ließ sich bei einem Selenphotoelement durch Anwendung eines Wärmeschutzglases, das bereits bei 700 mμ absorbiert, die prozentuale Ermüdung auf etwa den dritten Teil herabsetzen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt G. LIANDRAT (105), der die Anwendung von Cornig Glasfiltern light alko 396 oder medium alko 397 empfiehlt.

Aus den vorstehenden Untersuchungen geht noch nicht hervor, wie die Ermüdung von der Beleuchtungsstärke abhängt, wie sie zeitlich verläuft und von den Zelleneigenschaften abhängt. Fragen, deren Beantwortung für die photometrische Anwendbarkeit der Zellen besonders wichtig ist. Nachstehend soll über neuere Messungen zur Klärung dieser Fragen berichtet werden.

Wie wir gesehen haben, erfolgt die Auslösung der Photoelektronen an Gitterstörstellen. Es besteht jedoch keinerlei Grund dafür, daß dieser Vorgang Ermüdungserscheinungen aufweist. Es besteht aber die Möglichkeit, daß die Atome, welche ihr Valenzelektron abgegeben haben, welche also in Ionen übergegangen sind, unter der Wirkung des Feldes ihre Lage im Gitter ändern oder gar in die Isolierschicht eindringen und hier Photoelektronen anlagern. Hierdurch verringert sich der Unterschied der Elektronenkonzentration in Halbleiter- und Isolierschicht, so daß die Photo-EMK sinkt. Ist dagegen die Verschiebung der Emissionszentren nur gering und die Isolierschicht genügend stark, so kann auch umgekehrt eine Anreicherung der Zentren an der Grenzschicht erfolgen und damit eine Erhöhung der Photo-EMK auftreten. Wir werden gleich sehen, daß eine solche Erhöhung der EMK bei hochohmigen Zellen tatsächlich beobachtbar ist. Bei niederohmigen Zellen tritt dagegen stets eine zeitliche Abnahme des Photostromes und der Photo-EMK auf, die außerdem prozentual viel stärker ist als bei hochohmigen Zellen. Diese größere Änderung bei niederohmigen Zellen ist erklärlich, da der äußere Photostrom (vgl. Gleichung (4) auf S. 63) von dem Verhältnis des äußeren zum inneren Widerstand abhängt.

Die Ermüdung beruht also auf einer Verlagerung der Emissionszentren, die an die Grenze von Isolierschicht und Halbleiter heranrücken oder in die Isolierschicht eindringen, was sich als Widerstandsabnahme äußert. Je nach Größe dieser Verlagerung erfolgt eine Zu- oder Abnahme der Photo-EMK.

Machen wir die naheliegende Annahme, daß die Anzahl der ausscheidenden Zentren der Beleuchtungsstärke proportional ist, so

folgt hieraus eine logarithmische Abhängigkeit der Ermüdung von der Beleuchtungsstärke, da die Photo-EMK nach der Elektronendiffusionstheorie vom Logarithmus der emittierenden Zentren abhängt. Wir wollen nunmehr sehen, wieweit die Messungen diesen Überlegungen entsprechen.

In Fig. 98 ist die zeitliche Änderung des Photostromes einer niederohmigen Zelle mit besonders starker Ermüdung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke dargestellt. Hiernach ist die prozentuale Ermüdung weitgehend von der Beleuchtungsstärke abhängig, und zwar steigt die nach 10 Minuten erreichte Ermüdung, so wie zu erwarten war, ungefähr proportional mit dem Logarithmus

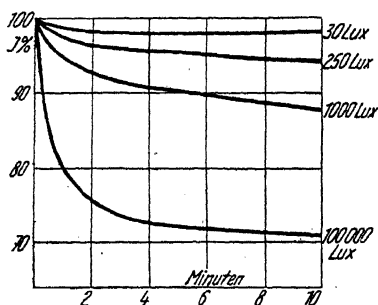



Fig. 98.
Zeitliche Abnahme des Photostromes eines Se-Photoelementes bei verschiedenen Beleuchtungsstärken. B.

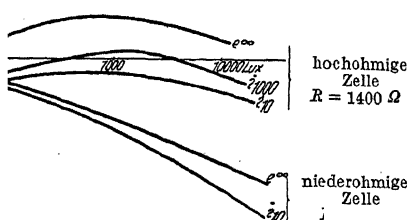



Fig. 99.
Prozentuale Ermüdung E von Se-Photoelementen verschiedenen Widerstandes in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke (logarithmisch) und dem äußeren Widerstand. Nach B. Lange
i_{10} und i_{1000} = Photostrom bei 10 oder 1000 Ω; R = Zellenwiderstand bei 1 Lumen

der Beleuchtungsstärke. Wie aus den Kurven weiterhin ersichtlich, hat die zeitliche Änderung des Photostromes einen exponentiellen Charakter, doch hängt die Halbwertszeit wesentlich von der Beleuchtungsstärke ab. So lag bei 100000 Lux (Sonne) die Halbwertszeit bereits unter 1 Minute, stieg aber bei kleinen Beleuchtungsstärken bis auf etwa 3 Minuten. Da die Änderung des Photostromes bei hohen Beleuchtungsstärken demnach sehr rasch erfolgt, ist es erforderlich, die Einsatzströme ballistisch bei kurzen Belichtungszeiten ($^1/_{10}$ Sekunde) zu messen. Da die Halbwertszeiten bei Se-Photoelementen kurz sind, kann man die Ermüdung durch Angabe der Änderung des Photoeffektes in den ersten 10 Minuten hinreichend genau charakterisieren. Die Abhängigkeit der so bestimmten Ermüdung von der Beleuchtungsstärke und dem äußeren Widerstand ist in Fig. 99 für normale Zelle Type S 50 mit einem Widerstand

von 1400 Ω und eine besonders niederohmige Zelle dargestellt. Hiernach ist die Ermüdung der hochohmigen Zelle nicht nur wesentlich geringer, sondern zeigt auch ein sehr verschiedenes Verhalten insofern, als die Leerlaufspannung und auch der Photostrom bei hohen Außenwiderständen nicht abnehmen, sondern merklich größer werden.

Als wichtigstes Ergebnis für die praktische Anwendung folgt hieraus, daß die Ermüdung weitgehend vom Widerstand der Zelle abhängt und daß durch Wahl eines geeigneten Außenwiderstandes die Ermüdungserscheinungen nahezu völlig ausschaltbar sind; mindestens in einem Bereich kleiner und mittlerer Beleuchtungsstärken.

Fig. 100. Zeitlicher Verlauf der Ermüdung und Erholung eines kurzgeschlossenen und offenen Se-Photoelementes. J = ballistisch gemessener Photostrom. Nach B.

Bisher haben wir den Verlauf der Ermüdung beschrieben. Abschließend wollen wir noch einige Angaben über die Erholung der Zellen machen. In Fig. 100 sind für eine niederohmige Zelle die ballistisch bestimmten Photoströme während der Ermüdung und nach Abschaltung der Beleuchtung, d. h. während der anschließenden Erholung dargestellt. Wie hieraus ersichtlich, zeigt der Photostrom auch während der Erholung einen ähnlichen exponentiellen Verlauf, doch mit merklich größerer Halbwertszeit, so daß die Erholung wesentlich langsamer als die Ermüdung erfolgt. Interessant ist auch der ebenfalls dargestellte Unterschied der Ermüdung bei offener oder kurzgeschlossener Zelle. Die Ermüdung der kurzgeschlossenen Zelle erfolgt schneller, da der Elektronenfluß durch den Halbleiter größer ist.

Wir haben bereits berichtet, daß im Gebiet der Röntgenstrahlung (S. 93) ähnliche Ermüdungs- und Erholungserscheinungen auftreten, die auch von der Intensität der Strahlung abhängen.

Das praktische Ergebnis der Untersuchungen über die Konstanz und die reversible Ermüdung läßt sich dahin zusammenfassen, daß beide Erscheinungen weitgehend von der Beleuchtungsstärke abhängen und daß bei Vermeidung zu starker Beleuchtung in beiderlei Beziehung günstige Ergebnisse erzielt werden.

Daß jedes mechanische, thermische und elektrische Meßgerät Grenzen seiner Belastbarkeit hat, ist bekannt. Man kann nicht auf

einer genauen Analysenwaage Kilogramme wiegen, ohne daß sich ihr Waagebalken verbiegt, und man kann nicht mit einem Taschenvoltmeter Hochspannung messen ohne wesentliche Beschädigung der Isolation. Ebenso muß man berücksichtigen, daß auch Photoelemente Grenzen ihrer Belastbarkeit haben wie jedes andere Meßgerät und auch das menschliche Auge. Der Meßbereich ist sogar größer als bei den meisten anderen Meßgeräten, aber er ist natürlich nicht unendlich groß, sondern durch eine obere Grenze beschränkt. Die erwähnten ungünstigen Ergebnisse sind daher lediglich durch eine Überschreitung dieser Grenzen bei abnorm hohen Beleuchtungsstärken zu erklären.

Eine Voraussetzung für die richtige Anwendung der Photoelemente ist die Festlegung dieser Bereiche den physikalischen Eigenschaften entsprechend. Nachdem dies im vorstehenden Kapitel erfolgt ist, wenden wir uns nunmehr im 2. Teil dieses Buches den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Photoelemente für wissenschaftliche und technische Zwecke zu.

Literaturverzeichnis

a) Zeitschriften

1. E. Becquerel, Über die elektrischen Wirkungen unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen. *Compt. rend.* 9 (1839), 561.
2. W. Hallwachs, Über den Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper. *Wied. Ann.* **33** (1888), 301—312; Über die Elektrisierung von Metallplatten durch Bestrahlung mit elektrischem Licht. *Gött. Nachr.* **174** (1888); *Wied. Ann.* **34** (1888), 731—734.
3. H. Hertz, Über den Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Berl. Ber.* **487** (1887); *Wied. Ann.* **31** (1887), 983—1000.
4. A. Schuster, Versuche über die Entladung der Elektrizität durch Gase. *Proc. Roy. Soc.* **42** (1887), 371—379.
5. J. Elster u. H. Geitel, Über die Verwendung des Na-Amalgames zu lichtelektrischen Versuchen. *Wied. Ann.* **41** (1890), 161—176.
6. W. Smith, The action of light in selenium. *Soc. Telegraph Eng. Journ.* **2** (1873), 31—33; *Nature* 7 (1873), 303; *Amer. Journ. Science*, Series 3, **5**. (1873), 301.
7. A. Goldmann u. J. Brodsky, Zur Theorie des Becquereleffektes. *Ann. Phys.* **44** (1914), 849—900; Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Becquereleffektes. *Ann. Phys.* **44** (1914), 901—915.
8. A. Garrison, The behaviour of cuprousoxyde photoelectric cells. *Journ. phys. Chem.* **27** (1923), 601—622; The behaviour of silber jodide in the photovoltaic cell. *Journ. phys. Chem.* 28 (1924), 333—345.
9. C. W. Tucher, A study of photovoltaic cells. *Journ. phys. Chem.* **31** (1927), 1357—1380.
10. J. Liftschitz u. J. G. Hooghoudt, Untersuchungen über den Becquereleffekt. *Z. phys. Chem.* **128** (1927), 87—109; (A) **141** (1929), 52—70; (A) **146** (1930), 145—172.
11. R. Sabine, Some electrical experiments with crystalline selenium. *Phil. Mag.* Series 5, **5** (1878), 401—409 und Action of light on a selenium galvanielement. *Nature* **17** (1878), 512—513.
12. G. M. Minchin, Experiments in photoelectricity. *Phys. Soc. Proc.* **11** (1891), 67—102; *Phil. Mag.*, Series 5, **31** (1891), 207—238; *Beibl. Ann. Phys.* **17** (1893), 845; *Astron. u. Astroph.* **108** (1892), 702—705; *Lum. Electric* **48** (1893), 543—545.
13. W. G. Adams u. R. E. Day, The action of light on selenium. *Proc. Roy. Soc. London* **25** (1877), 113—117.
14. C. E. Fritts, On a new form of selenium cells. *Amer. Journ. Science,* Series 3, **26** (1883), 465—472.

15. W. SIEMENS, Über die von Herrn FRITTS in New York entdeckte elektromotorische Wirkung des beleuchteten Selens. *Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss.* 8 (1885), 147—148; *Beibl. Ann. Phys.* **10** (1885), 115—116.
16. S. KALISCHER, Über die Erzeugung einer elektromotorischen Kraft durch das Licht und eine Nachwirkung desselben. *Wied. Ann. Phys.* **31** (1887), 101—108.
17. S. KALISCHER, *Wied. Ann.* **35** (1888), 397—399; *Carls Rep. d. Phys.* **17** (1881), 563—570.
18. C. E. FRITTS, Sur les éléments et piles au sélénium de Fritts. *Lum. Electric.* **15** (1885), 226—231; *Electr. Rev.* **1885**, 208—211.
19. W. v. ULJANIN, Über die bei der Beleuchtung entstehende elektromotorische Kraft des Selens. *Ann. Phys.* **34** (1888), 242—273.
20. A. RIGHI, Über die elektromotorische Kraft des Selens. *Beibl. Ann. Phys.* **12** (1888), 683—686; *Wied. Ann.* **36** (1889), 464—465. Studi offerti dall' Università Padovana alla Bolognese nell' VIII⁰ centennavio Padova 1888.
21. R. L. HANSON, The photo E. M. F. in selenium. *Journ. Opt. Soc. Amer.* **18** (1929), 370—382.
22. A. H. PFUND, The light sensitiveness of copper oxide. *Physic. Rev.* **7** (1916), 289—301.
23. B. LANGE, Über eine neue Art von Photozellen. I. Mitteilung. *Phys. Ztschr.* **31** (1930), 139—140; II. Mitteilung **31** (1930), 964—969.
24. L. O. GRONDAHL, New. Contact Rectifier. *Phys. Rev.* **27** (1926), 813; Rectifier Theories, *Science* **64** (1926), 306; L. O. GRONDAHL and P. H. GEIGER, Electronic Rectifier. *Trans. A. J. E. E.* **46** (1927), 357; *Ry. Sig.* **20** (1927), 213; USA. Pat. 1704679 (1929); The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Rev. of Modern Phys.* **5** (1933), 141—168.
25. W. SCHOTTKY, Über den Entstehungsort der Photoelektronen in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen. *Z. techn. Phys.* **11** (1930), 458—461; *Phys. Ztschr.* **31** (1930), 913—925; Leitungs- und Photoeffekte an Sperrschichten. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 833—842; W. SCHOTTKY, R. STÖRNER u. F. WAIBEL, Über Gleichrichterwirkungen an der Grenze von Kupferoxydul gegen aufgebrachte Metallelektroden. *Z. f. Hochfrequenztechnik* **37** (1931), 162—167 u. 175—187.
26. E. DUHME u. W. SCHOTTKY, Über Sperr- und Photoeffekte an der Grenze von Kupferoxydul gegen aufgestäubte Metallschichten. *Naturwiss.* 18 (1930), 735—736.
27. F. WAIBEL, Über die Natur der Sperrschicht bei Kupferoxydulgleichrichtern. *Naturwiss.* **20** (1932), 297—298; F. WAIBEL u. W. SCHOTTKY, Einige neue Feststellungen über den Sperrschicht-Photoeffekt. *Phys. Ztschr.* **33** (1932), 583—585.
28. E. MERRIT, The effect of light on the behavior of selenium contact rectifiers. *Phys. Rev.* (2) **23** (1924), 555.
29. L. BERGMANN, Über eine neue Selen-Sperrschichtphotozelle. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 286—288.
30. R. ROTHER u. H. BOHMKE, Neue Fortschritte auf dem Gebiet der Sperrschichtphotozellen. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 865—870.
31. E. ENGELHARD, Mechanismus und Ursprung der Dunkelleitung und der lichtelektrischen Leitung in Kupferoxydul. *Ann. Phys.* **17** (1933), 501—542.

32. C. Bose, Detector for electrical Disturbances. USA. Patent 755840 ang. 30. September 1901, erteilt 29. März 1904.
33. W. W. Coblentz u. W. B. Emerson, Photoelectric sensitivity of various substances. *Wash. Acad. Soc. Journ.* 7 (1917), 525—532; Photoelectric sensitivity of Bismuthinite and various other substances. *Scient. Pap. Bureau of Stand.* 322, 14. S. (1919); Various photoelectrical. investigations. *Scient. Pap. Bureau of Stand.* 452, 23. S. (1922), 182, 183, 185; Some new thermoelectrical and actinoelectrical properties of molybdenite. *Scient. Pap. Bureau of Stand.* 486, 44. S. (1924), 185.
34. D. S. Steinberg, Photoelektrische Erscheinungen in Molybdänglanzkristallen. *Ukr. Phys. Abhandlungen* 1 (1926), 301.
35. H. H. Sheldon u. P. H. Geiger, The production of an E. M. F. on closed circuit by light effect on argentite. *Proc. Nat. Acad. Amer.* 8 (1922), 161 bis 163.
36. P. H. Geiger, Spectro-electrical effects in argentite: the production of an electromotive force by illumination. *Phys. Rev.* (2) 22 (1929), 461—469.
37. R. M. Holmes and N. L. Walbridge, A photo e. m. f. in single crystals of selenium. *Phys. Rev.* 31 (1928), 1126; 33 (1929), 281.
38. B. Lange, Über die spektrale Empfindlichkeit von Sperrschichtphotozellen. *Naturwiss.* 19 (1931), 525—530.
39. H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Cu_2O-Kristallen. *Phys. Ztschr.* 32 (1931), 554—556.
40. H. Dember, Kristallphotoeffekt in klarer Zinkblende. *Naturwiss.* 20 (1932), 758.
41. R. Robertson, D. F. Fox u. A. E. Martin, *Nature* 129 (1932), 579.
42. H. Dember, Über die Vorwärtsbewegung von Elektronen durch Licht. *Phys. Ztschr.* 33 (1932), 207—208.
43. B. Gudden, Über Leitungs- und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern. *Phys. Ztschr.* 32 (1931), 825—835.
44. B. Gudden, Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter. *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* 13. Berlin 1934, Jul. Springer.
45. F. Waibel, Über die Leitfähigkeit des Kupferoxyduls. *Wiss. Ver. a. d. Siemenskonzern* 10 (1931), 65.
46. L. Dubar, Sur la constitution de l'oxyde de redresseurs et des cellules photoelectriques à base d'oxyde cuiveux. *Compt. rend.* 194 (1932), 1332 bis 1334.
47. B. Lange, Photoeffects in semi-conductors. *Trans. of the electrochem. Soc.* 63 (1933), 69—81.
48. C. Wagner, Fehlerordnungserscheinung in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung. *Z. phys. Chem.* (B) 22 (1933), 181 bis 194.
49. Dünwald u. C. Wagner, Untersuchung über Fehlerordnungserscheinungen im Kupferoxydul und der Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften. *Z. phys. Chem.* (B) 22 (1933).
50. W. Schottky u. F. Waibel, Die Elektronenleitung des Kupferoxydules. *Phys. Ztschr.* 34 (1933), 858—864.
51. St. Pelz, Kristallphotoeffekt an lichtelektrisch leitendem NaCl. *Naturwiss.* 21 (1933), 517.

52. M. Le Blanc u. H. Sachse, Die Elektronenleitfähigkeit von festen Oxyden verschiedener Valenzstufe. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 887—889.
53. L. Nordheim, Über die Natur der Elektronenleitung in Kristallen und ihre Bedeutung für das elektrische Verhalten der festen Körper. *Metallwirtsch.* 9 (1932), 121—135.
54. F. Bloch, Wellenmechanische Diskussion der Leitungs- und Photoeffekte. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 881—886.
55. H. Teichmann, Über eine an Cu_2O-Zellen beobachtete Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. *Z. Physik* **65** (1930), 709—713; Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. *Z. Physik* **67** (1931), 192—193; Das elektrische Verhalten von Grenzschichten. *Ann. Phys.* **13** (1932), 649—680; Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind. *Z. Physik* **78** (1932), 21—25; Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 897; The theorie of the crystalphotoeffect. *Proc. Roy. Soc.* **139** (1933), 105—113.
56. M. v. Laue, Diskussionsbemerkung. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 858.
57. R. Deaglio, Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit. *Z. Phys.* **83** (1933), 179—183.
58. H. Th. Wolff, Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. *Phys. Ztschr.* **33** (1932), 621—624.
59. G. Mönch u. R. Stühler, Bemerkung zu der Arbeit von R. Deaglio „Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit". *Z. Physik* **85** (1933), 131—134.
60. L. Bergmann, Über einen lichtelektrischen Effekt an Halbleitern. *Phys. Ztschr.* **33** (1932), 209—213; *Naturwiss.* **20** (1932), 15.
61. F. v. Körösy u. P. Selenyi, Über ein physikalisches Modell der Sperrschichtphotozellen. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 847—850; *Ann. Phys.* **13** (1932), 703 bis 724; Sperrschichtphotoeffekt und die Einstein'sche Beziehung. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 716—718.
62. A. Goldmann u. M. Lukasiewitsch, Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Cu_2O-Zellen von der Beleuchtungsstärke und Wellenlänge. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 62—73; A. Goldmann, Über die Abhängigkeit der EMK. der Selensperrschichtphotozelle von der Beleuchtungsintensität. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 74—75.
63. P. R. Gleason, A new photo-cell photometer. *Rev. Scient. Instr.* **3** (1932), 556—560.
64. E. Perucca, Neue Resultate über Sperrschicht-Photozellen. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 890; Fotoelettricità nei Cuprox. *Nuovo Cimento* 8 (1931), Nr. 3; E. Perucca u. R. Deaglio, Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwachseffekt? *Z. Physik* **72** (1931), 102—115.
65. C. Ramsauer, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. *Ann. Phys.* **45** (1914), 1121—1159.
66. P. R. Gleason, Electrical characteristic of barrier layer photocells. *Phys. Rev.* **44** (1933), 315.
67. F. Rother u. H. Bohmke, Über den Nachweis einer Grenzschicht an Kupferoxydul-Sperrschichtzellen. *Z. Physik* **81** (1933), 771—775 (vgl. auch 31).

68. G. TAMMANN, Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. L. Voss, Leipzig 1919.

69. C. G. FINK u. D. A. ALPERN, The engineering development of photovoltaic cell. *Trans. Amer. elektrochem. Soc.* 58 (1930), 275.

70. B. LANGE, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes. *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 850—856.

71. W. BULIAN, Untersuchungen an Kupferoxydulphotozellen. *Phys. Ztschr.* **34** (1933), 745—756.

72. W. VOGT, Elektrische Messungen an Kupferoxydul. *Ann. Phys.* **7** (1930), 183—204.

73. B. SCHÖNWALD, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Messungen an Kupferoxydul. *Ann. Phys.* **15** (1932), 395.

74. R. POHL, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern. *Naturwiss.* **14** (1926), 214—219.

75. O. KNOLL, Neue Untersuchungen über die Eignung von Sperrschichtzellen in der objektiven Photometrie. *Das Licht* **7** (1935), 167—172.

76. P. AUGER u. C. LAPIQUE, Variations dans le spectre de la sensibilité des cellules au protoxyde de cuivre. *Compt. rend.* **193** (1931), 319—321.

77. F. WAIBEL, Der Becquereleffekt an Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt. *Z. Physik* **76** (1932), 281—282.

78. F. C. BROWN, Some experiments on the nature of transmitted light action in crystals of metallic selenium. *Phys. Rev.* **5** (1915), 401—411.

79. L. BERGMANN, Über die Einwirkung von polarisiertem Licht auf Sperrschichtphotozellen. *Phys. Ztschr.* **33** (1932), 17—19.

80. W. KLUGE, Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur. *Z. Physik* **67** (1931), 497—506.

81. P. SELENYI u. B. LANGE, Über den Sperrschichtphotoeffekt der Röntgenstrahlen. *Naturwiss.* **19** (1931), 639.

82. K. SCHARF u. O. WEINBAUM, Über das Verhalten von Sperrschichtphotozellen mit Röntgenstrahlen. *Z. Physik* **80** (1933), 465—482.

83. P. R. GLEASON, The variation in sensitivity of the Photronic-Cell with x ray-wave lengths. *Phys. Rev.* **44** (1933), 33; **43** (1933), 775.

84. E. RUPP, Über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und Kathodenstrahlen in Bleiglanzeinkristallen. *Z. Physik.* **80** (1933), 481—494.

85. RICHARDSON u. COMPTON, The photoelectric effect. *Phil. Mag.* **24** (1912), 575—594; The Theory of Photoelectric and Photochemical action. *Phil. Mag.* **27** (1914), 476—488.

86. A. BECKER, Vergleich der lichtelektrischen und thermischen Elektronenemission. *Ann. Phys.* **60** (1919), 30—54.

87. R. SUHRMANN, Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen. *Z. Physik* **33** (1925), 63—84.

88. S. C. ROY, On the Total Photo-Electric Emission of Electrons from Metals as a Function of Temperature of the Exciting Radiation. *Proc. Roy. Soc.* (A) **112** (1926), 599—630.

89. R. POHL u. P. PRINGSHEIM, *Verh. d. deutsch. Phys. Ges.* **15** (1913), 637.

90. R. VOGEL u. W. POCKER, *Z. Metallk.* **21** (1929), 33 u. 368.

91. E. Rupp, Eine Beeinflussung des Photoelektronenstromes in Sperrschichtphotozellen durch magnetische Felder. *Naturwiss.* **20** (1932), 253—254; Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen. *Z. Physik* **76** (1932), 597—607.
92. G. Groetzinger, Über die Beeinflussung des Kristallphotoeffektes durch ein magnetisches Feld. *Phys. Ztschr.* **36** (1935), 169—173.
93. W. Schottky u. W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern. *Phys. Ztschr.* **30** (1929), 839—846.
94. L. A. Wood, The equivalent circuit of a blocking-layer photocell. *Rev. of Scient. Instr.* **4** (1933), 434—439.
95. P. Görlich, Zur Frequenzabhängigkeit der Sperrschichtphotozellen. *Z. techn. Phys.* **14** (1933), 144—145.
96. W. Leo u. C. Müller, Frequenzuntersuchungen an Photozellen. *Phys. Ztschr.* **36** (1935), 113—122.
97. L. Bergmann, Über Messungen an Selen-Sperrschichtphotozellen. *Phys. Ztschr.* **33** (1932), 513—519.
98. H. Kerschbaum, Über eine Methode zur Trennung des Sperrschichtphotoeffektes und des inneren Photoeffektes an Zellen aus kristallinen Halbleitern. *Naturwiss.* 18 (1930), 832—833.
99. W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. *Phys. Ztschr.* **7** (1906), 766—770; *Ann. Phys.* **23** (1907), 459—516.
100. W. Bulian, Untersuchungen an Kupferoxydulphotozellen. II. *Phys. Ztschr.* **36** (1935), 33—34.
101. B. Lange, Über die photometrische Anwendbarkeit der Halbleiterphotozellen. *Z. Instrumentenk.* **53** (1933), 344—349 u. 379—387.
102. W. Grundmann u. L. Kassner, Untersuchungen an Selensperrschichtphotozellen im Hinblick auf die Verwendbarkeit dieser Zellen zu meteorologischen Strahlungsmessungen. *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 16—26. Zur Methodik der Strahlungsmessung mit der Selensperrschichtzelle. *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 566—567.
103. L. Bergmann, Zur Frage der Konstanz der Selensperrschichtphotozellen. *Phys. Ztschr.* **95** (1934), 450—452.
104. R. Sewig, Zur Methodik der Strahlungsmessungen mit der Selensperrschichtzelle. *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 564—565.
105. G. Liandrat, Sur l'emploi des photoéléments à couche d'arrêt au sélénium pour la mesure et l'enregistrement d'éclairements très intenses. *Compt. rend.* **199** (1934), 1394.

b) Bücher

1. H. St. Allen, Photo-Electricity. London 1925.
2. J. S. Anderson, Photoelectric cells and their applications. London 1930.
3. G. P. Barnard, The Selenium Cell, its properties and applications. London 1930.
4. A. Becker, Lichtelektrische Wirkung. Wien u. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Band 23, 2. Teil. Leipzig 1928.

5. N. R. CAMPBELL and D. RITCHIE, Photoelectric cells. London 1931.
6. T. J. FIELDING, Photo-electric and selenium cells. London 1935.
7. R. FLEISCHER u. H. TEICHMANN, Die lichtelektrische Zelle und ihre Herstellung. Dresden u. Leipzig 1932.
8. H. GEFFKEN u. H. RICHTER u. J. WINCKELMANN, Die lichtempfindliche Zelle als technisches Steuerorgan. Berlin 1933.
9. B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen (Struktur der Materie in Einzeldarstellungen). Berlin 1928.
10. R. POHL, Lichtelektrische Wirkung. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik. Optik Band II. Braunschweig 1929.
11. C. RIES, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens. Berlin 1918.
12. R. SEWIG, Objektive Photometrie. Berlin 1935.
13. V. K. ZWORYKIN and E. D. WILSON, Photocells and their application. New York 1934.

Namenverzeichnis

Sachverzeichnis

Printed in Germany

Metzger & Wittig, Leipzig

Die Photoelemente und ihre Anwendung

von

DR. BRUNO LANGE
BERLIN

2. TEIL

Technische Anwendung

Mit einem Geleitwort von
Prof. Dr. Hans Thirring

Mit 67 Figuren im Text

1 9 3 6

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Geleitwort

Die Anwendung lichtelektrischer Zellen für Beleuchtungsmesser, Dämmerungsschalter, Lichtschranken u. dgl. stand schon seit Jahrzehnten auf dem Programm der Techniker, aber lange Zeit hindurch blieb es bei Projekten und bei vereinzelten Laboratoriumsausführungen — zur Ausbildung einer eigenen Industrie konnte es nicht kommen, solange die Entwicklung noch zu sehr in den Kinderschuhen stak. Erst die Einführung des Tonfilms schuf der Photozelle ein gleichzeitig über die ganze Welt verteiltes Absatzgebiet, und seit damals beginnen sich auch die übrigen Anwendungsgebiete immer mehr und mehr durchzusetzen. Der Übergang vom Laboratoriumsgerät zum Industrieartikel, der sich auf dem Gebiete der lichtelektrischen Zellen allmählich vollzieht, ist wesentlich gefördert worden durch die Wiederentdeckung der Photoelemente durch LANGE u. SCHOTTKY. Das Photoelement hat gegenüber den Photowiderständen den Vorteil der Linearität und Trägheitslosigkeit voraus, es liefert ferner größere Ströme als die Photokathoden und beiden Zellentypen gegenüber besitzt es den Vorzug, daß es keiner Hilfsspannung bedarf. Dieses letztere Moment war ausschlaggebend für die Möglichkeit der Konstruktion von photographischen Belichtungsmessern in Taschenformat, die große Verbreitung gefunden haben. Auf diese Weise sind weite Kreise mit dem Gebrauch der Photoelemente vertraut geworden und dementsprechend nimmt auch die Anwendung des neuen Hilfsmittels für sonstige photometrische Geräte und auch für andere Zwecke zu.

Die vorliegende Schrift, die eine Übersicht über den Stand der technischen Anwendungen der Photoelemente gibt, hat jenen Mann zum Verfasser, dem man neben der Wiederentdeckung des Effektes

wichtige Beiträge zur Erforschung und zur technischen Durchbildung der Photoelemente selbst und des apparativen Zubehörs lichtelektrischer Geräte verdankt. Dies mag wohl den Umstand rechtfertigen, daß ein nicht unerheblicher Teil des Buches der Beschreibung der eigenen Konstruktionen des Verfassers gewidmet ist, die sich ja auch tatsächlich durchwegs als sinnvoll und auf der Höhe der Technik stehend erwiesen haben. Der naheliegende Vorwurf der Einseitigkeit trifft auf den vorliegenden Fall nicht zu, wie man sich durch die Lektüre der durchaus objektiven und sachlichen Darstellung überzeugen kann. Es ist sicher als ein Vorzug der vorliegenden Monographie zu werten, daß ihr Autor als hervorragender Spezialist des Gebietes durch mehrjährige intensivste Tätigkeit mit allen Einzelheiten der Probleme durch eigene lebendige Anschauung vertraut geworden ist.

Wir begleiten diese erste Schrift über die junge aufstrebende Technik der Photoelemente mit dem Wunsche, daß sie zu weiteren Anwendungen des neuen Hilfsmittels Anregung geben möge.

Wien im Mai 1936. **Hans Thirring**

Vorwort

Im Vorwort zum ersten Teil charakterisierte ich die Entwicklung auf dem Gebiete der Photozellen durch den Ausspruch: „die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen". In diesem zweiten Teil will ich nun über die technische Entwicklung der Photoelemente und ihre Anwendung berichten.

Ich habe versucht, die Darstellung möglichst einfach und übersichtlich zu halten und habe vielfach bewußt auf eine Ableitung der physikalischen Beziehungen und mathematischen Formeln verzichtet. Ich kann hierfür auf den ersten Teil meines Buches verweisen und möchte denjenigen eine schnelle Orientierung ermöglichen, die sich lediglich für die Anwendung photoelektrischer Apparate interessieren. Denn nicht jeder, der ein Werkzeug benutzt, braucht die Entwicklung desselben zu kennen, aber jeder muß möglichst genau wissen, was man alles mit diesem Werkzeug machen kann. Dementsprechend war ich vorwiegend bemüht, die vielseitige Anwendung der Photoelemente zu beschreiben.

Das große Interesse, das man bereits den photoelektrischen Apparaten entgegenbrachte, hat mir mehrfach Anregung zu Neukonstruktionen gegeben. Noch interessanter erscheint es jedoch, einen Ausblick auf die Entwicklungsmöglichkeiten, auf die Technik von morgen zu machen. Ich habe zumindest versucht, auf bestehende Möglichkeiten hinzuweisen, und nichts wird mir eine größere Freude bereiten als deren allmähliche Verwirklichung kennenzulernen. Allen aber, die hierbei mitwirken und die vielleicht in dieser Darstellung eine Anregung finden, wünsche ich die gleiche Freude bei der Schaffung neuer nützlicher Hilfsmittel für Wissenschaft und Technik.

Berlin-Dahlem, Mai 1936. **Bruno Lange**

Inhalt

Seite

Kapitel I

Aufbau und Leistung der Photoelemente

1. Die Zellenfassung

Nachdem wir in Teil I die Entwicklungsgeschichte und die physikalischen Eigenschaften der Photoelemente kennengelernt haben, wenden wir uns nunmehr dem großen Gebiet ihrer Anwendung zu. Wir beginnen mit der Zellenfassung, da die einwandfreie Funktion der Zelle wesentlich von einer zweckmäßigen Fassung abhängt.

Fig. 1.
Schematischer Aufbau der Photoelemente. *1* Metallische Grundplatte; *2* Halbleiter; *3* Metallring zur Stromabnahme von der Vorderelektrode; *4* lichtdurchlässige Vorderelektrode; *5* Meßinstrument

Dem einfachen inneren Aufbau der Photoelemente entspricht auch eine im Prinzip einfache Fassung. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind die beiden Zellenpole die metallische Grundplatte *1* und die lichtdurchlässige Vorderelektrode *4*.

Nicht so einfach wie dieses Schema ist jedoch die technische Ausführung einer guten Zellenfassung. Es ergeben sich nämlich Schwierigkeiten bei der Stromabnahme von der Vorderelektrode. Dieselbe kann durch einen angepreßten Metallring erfolgen. Wird dieser Ring aber zu stark aufgepreßt, so wird die lichtdurchlässige Vorderelektrode verletzt oder die dünne Halbleiterschicht durchgedrückt, so daß ein Kurzschluß zwischen den beiden Elektroden entsteht, der sich mitunter erst nach längerem Gebrauch der Zelle durch plastische Deformation des Halbleiters ausbildet. Es hat daher mancher Verbesserungen und längerer Erfahrungen bedurft, die Zellenfassung so auszuführen, daß diese Mißstände vermieden

werden. Zur Verbesserung des Kontaktes bringt man daher durch Kathodenzerstäubung oder nach einem Metallspritzverfahren einen verstärkten Metallring auf der Vorderelektrode auf und drückt die Zellenplatte federnd gegen einen Metallring in der Fassung. Fig. 2 zeigt eine derart konstruierte Zellenfassung mit Isolierring für die Aufnahme von Filtern. Dieser Isolierring paßt in den Tubus normaler Mikroskope, so daß die Zelle (Okularzelle) für quantitative Messungen an Stelle des Mikroskopokulares benutzbar ist. Wichtig ist der flache Rand der Zellenfassung zur Vermeidung der Lichtabschattung. Auch die rückseitige Anordnung der Klemmen hat sich als zweckmäßig erwiesen.

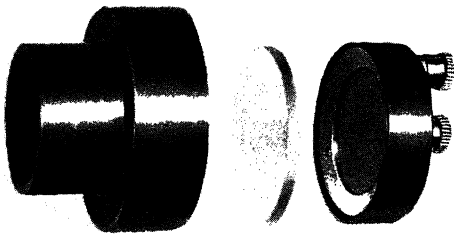



Fig. 2.
Okularphotozelle nach B. LANGE

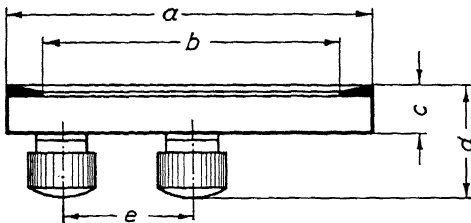



Fig. 3.
Schematischer Schnitt der Zellenfassung nach B. LANGE

In Fig. 3 ist ein schematischer Schnitt der Zellenfassung dargestellt, während die verschiedenen Abmessungen und die elektrischen Daten von Selenphotoelementen in Tabelle 1 angegeben sind. Die größte Zelle von 145 mm Durchmesser (vgl. auch Fig. 61) unterscheidet sich von den anderen Zellen dadurch, daß sie aus sieben einzelnen Zellen der Type S 50 zusammengesetzt ist. Es hat sich nämlich als zweckmäßig erwiesen, große Zellen aus kleineren Zellenplatten zusammenzusetzen, da größere Zellen fabrikatorische Schwierigkeiten bereiten, und weil der Widerstand der großen lichtdurchlässigen Vorderelektrode zu hoch wird und hierdurch die Leistung sinkt und der Photostrom nicht mehr linear mit der Beleuchtungsstärke wächst.

Ein Vorteil der Photoelemente ist, daß man ihnen jede plane Form geben kann. Dementsprechend werden auch bei verschiedenen photoelektrischen Geräten rechteckige Zellen benutzt.

Tabelle 1

Type	a						
S 28	28	20	8	16	10	150	25
S 50	50	38	10	20	17	450	60
S 75	75	60	10	24	25	750	100
S 145	145	134	12	24	63	3000	420

[1]) Durchmesser der lichtempfindlichen Schicht.

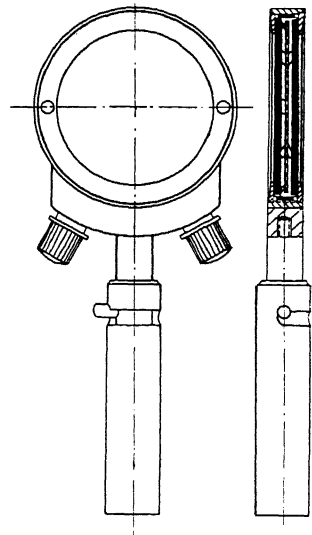
[2]) Photostrom in 10^{-6} Amp. bei 1000 Lux.

[3]) Leistung in 10^{-6} Watt bei 1000 Lux.

Die Photoleerlaufspannung ist unabhängig von der Zellengröße und beträgt bei 100 Lux etwa 200 mV.

Für die betriebssichere konstante Wirkungsweise ist eine Fassung erforderlich, bei der alle Teile, insbesondere die Federn, richtig abgeglichen sind. Die Fassung darf auch keine Materialien enthalten, die thermoelektrisch wirken oder die bei Feuchtigkeit galvanische Elemente bilden. Gerade die Konstruktion der Fassung erfordert genügend Aufmerksamkeit, da eine mangelhafte Fassung Störungen hervorrufen kann, die bei Unkenntnis der Ursache ein inkonstantes Verhalten der Zellen vortäuschen (vgl. Teil I, Kapitel III, Absatz 11, Haltbarkeit und Ermüdung).

Fig. 4.
Differentialzelle nach B. Lange

Im Anschluß an die einfachen Zellenfassungen wollen wir nunmehr noch einige Spezialfassungen für besondere Zwecke beschreiben. In Fig. 4 ist eine zweiseitige Differentialzelle nach B. Lange (1) und H. Teichmann (2) mit Reiterstift für die vergleichende Messung zweier Lichtquellen auf einer optischen Bank dargestellt. Der Reiterstift besitzt ein Federgehäuse mit Kerbmarke und Anschlag für genaues Wenden um 180°. Die Grundplatten zweier Zellen sind in dieser Fassung federnd zusammengeschaltet und bilden den einen Zellenpol, während die Stromabnahme von den Vorderelektroden durch die beiden Gewinderinge des Zellengehäuses erfolgt. P. R. Gleason (3) konnte mit einer derartigen Differentialzelle photometrische Messungen

auf 0,1% genau ausführen und selbst bei heterochromer Photometrie mit Filtern eine Genauigkeit von 0,5% erreichen.

Während bei der vorstehend beschriebenen Differentialzelle die beiden lichtempfindlichen Schichten gegeneinander stehen, beschreiben A. v. Hill (4) und L. Bergmann (5) ähnliche Zellen, bei welchen zwei Zellenhälften dicht nebeneinander stehen. Schema und Schaltung einer derartigen Zelle sind aus Fig. 5 ersichtlich. Diese Ausführung der Differentialzelle ist besonders für die Messung der Verschiebung eines Lichtstrahls geeignet, aber auch für den Vergleich der Helligkeit zweier nebeneinanderliegender Photometerfelder.

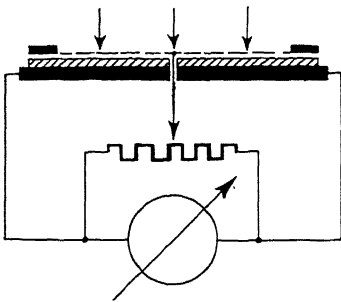



Fig. 5.

Als besondere Ausführungsform der Photoelemente sei abschließend noch auf den Zellenkörper des lichtelektrischen Reflexionsmessers mit Ringzelle hingewiesen, der auf S. 55 ausführlich beschrieben wird.

2. Empfindlichkeit und Leistung

Von größter Wichtigkeit für die Anwendung der Photoelemente ist ihre Empfindlichkeit. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß die Frage nach der Empfindlichkeit genauer präzisiert werden muß. Die Angabe, daß z. B. ein Selenphotoelement empfindlicher als eine Kaliumphotozelle ist, ist völlig unbestimmt. Es ist vielmehr erforderlich, zwischen Strom- und Spannungsempfindlichkeit und zwischen Leistungs- und spektraler Empfindlichkeit zu unterscheiden. Bevor wir jedoch auf diese verschiedenen Empfindlichkeiten der Photoelemente näher eingehen, wollen wir zuvor die Abhängigkeit des Photostromes und der Photospannung von der Beleuchtungsstärke erörtern. Eine ausführliche Darstellung befindet sich bereits im ersten Teil des Buches auf S. 60—68.

Besonders charakteristisch für Photoelemente ist es, daß Photostrom und Photospannung nicht nur von der Beleuchtungsstärke, sondern auch vom äußeren Widerstand abhängen. In Teil I wurde diese Abhängigkeit in Figg. 35 und 36 durch Kurvenscharen für verschiedene Widerstände dargestellt. Unter diesen vielen Kurven haben jedoch zwei eine besondere Bedeutung, nämlich die Kurve für den Photostrom bei verschwindendem äußeren Widerstand, d. h. der Kurzschlußstrom J_0, und die Kurve für die Photo-

spannung bei unendlich hohem äußeren Widerstand, die Leerlaufspannung e_∞.

Für diese beiden Kurven ergeben sich auch einfache rechnerische Beziehungen. Der Kurzschlußstrom J_0 der Zelle wächst bis zu Beleuchtungsstärken von einigen 1000 Lux linear mit der Beleuchtungsstärke L und der Zellenoberfläche f, so daß die Beziehung gilt:

$$J_0 = i_0 f \cdot L\,, \tag{1}$$

worin i_0 der Photostrom für die Einheit der Beleuchtungsstärke und Zellenoberfläche ist. Da $f \cdot L$ dem Lichtstrom Φ entspricht, folgt hieraus:

$$J_0 = i_0 \Phi\,. \tag{2}$$

Wurde bei der Bestimmung von i_0 die Zellenoberfläche in Quadratzentimetern und die Beleuchtungsstärke in Lux gemessen, so ergibt sich für den in Lumen (lm) gemessenen Lichtstrom:

$$J_0 = i_0 \cdot 10000 \text{ lm}\,. \tag{3}$$

Für die Abhängigkeit der Leerlaufspannung e_∞ von der Beleuchtungsstärke L gilt die Beziehung:

$$e_\infty = a \lg L\,, \tag{4}$$

worin a eine Zellenkonstante ist, eine Beziehung, die nicht nur experimentell über einen Bereich von etwa 10—100000 Lux bestätigt werden konnte, sondern die sich auch theoretisch aus der in Teil I, S. 52—59 dargestellten Elektronendiffusionstheorie ableiten läßt. Wir entnehmen Gleichung (4) weiterhin, daß die Zellenspannung von der Zellenoberfläche unabhängig ist. Man kann daher die Leerlaufspannung e_∞ nicht aus dem Lichtstrom Φ berechnen. Eine Zelle von 10 cm² Oberfläche nimmt bei 1000 Lux einen Lichtstrom von 1 Lumen auf, während der gleiche Lichtstrom bei einer Zelle von 1 cm² Oberfläche einer Beleuchtungsstärke von 10000 Lux entspricht. Es ist nach obiger Beziehung klar, daß in vorstehendem Beispiel beide Zellen bei gleichem Lichtstrom verschiedene Spannung haben.

Wir kommen nunmehr zur Besprechung der Zellenempfindlichkeit und beginnen mit der Stromempfindlichkeit. W. KLUGE und H. BRIEBRECHER (6) haben die Stromempfindlichkeit σ_i einer Photozelle definiert als die Änderung des Photostromes J mit der Intensität des auffallenden Lichtstromes und mathematisch ausgedrückt als Differentialquotient:

dJ

Für den Kurzschlußstrom der Photoelemente wird diese Beziehung besonders einfach, da nach Gleichung (2) J_0 linear vom Φ abhängt. Wir erhalten somit für die Stromempfindlichkeit

$$\sigma_i = \frac{d(i_0\,\Phi)}{d\Phi} = i_0\;, \tag{6}$$

d. h. die Stromempfindlichkeit ist konstant und unabhängig von der Beleuchtungsstärke. Die Stromempfindlichkeit guter Selenphotoelemente beträgt etwa 500 μA/lm.

Analog zur Stromempfindlichkeit kann man auch die Spannungsempfindlichkeit definieren. Zur Vereinfachung wollen wir nur die Leerlaufspannung e_∞ betrachten und dieselbe auf die Beleuchtungsstärke L beziehen. Es ergibt sich somit:

$$\sigma_e = \frac{d\,e_\infty}{dL} = \frac{d(a\lg L)}{dL} = \frac{a'}{L} \tag{7}$$

Fig. 6.
Leerlaufspannung e_∞ und Spannungsempfindlichkeit σ_e in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke.
Nach B. LANGE

d. h. die Spannungsempfindlichkeit nimmt umgekehrt proportional zur Beleuchtungsstärke ab. Graphisch dargestellt entspricht dies einer Hyperbel mit den Koordinatenachsen als Asymptoten. Aus Fig. 6 ist der logarithmische Anstieg der Spannung ersichtlich und auch die starke Abnahme der Spannungsempfindlichkeit mit der Beleuchtungsstärke. Bei 1 Lux beträgt σ_e etwa 50 mV/Lux, bei 100 Lux nur 2,5 mV/Lux. Wird daher, etwa für die Gittersteuerung eines Elektronenrohres, eine hohe Spannungsempfindlichkeit benötigt, so empfiehlt es sich, bei kleinen Beleuchtungsstärken zu arbeiten und eventuell mehrere Zellen hintereinander zu schalten.

Da Photoelemente als selbständige Stromquelle wirken, ist für die meisten Anwendungen ihre elektrische Leistung maßgebend. Wir berechnen die Leistung als $J^2 R$, wenn J der beim äußeren Widerstand R gemessene Photostrom ist. Die so berechnete Leistung eines Selenphotoelementes S 50 ist in Fig. 7 für Beleuchtungsstärken von 300, 500, 700 und 1000 Lux dargestellt und zwar in Abhängigkeit vom äußeren Widerstand R. Wie hieraus ersichtlich, besitzt die Leistung für einen bestimmten Widerstand ein ausgeprägtes

Maximum, das sich mit zunehmender Beleuchtungsstärke nach kleineren Widerständen verschiebt, da der Zellenwiderstand mit der Beleuchtungsstärke abnimmt.

Zur Erzielung maximaler Leistung ist es daher wichtig, jeweils den günstigsten Anpassungswiderstand zu wählen. Wir legen uns nunmehr die Frage nach der Größe dieses Widerstandes vor.

Zur Beantwortung benutzen wir die in Teil I, S. 63 abgeleitete Beziehung über den äußeren Photostrom J in Abhängigkeit vom äußeren Widerstand R und dem Zellenwiderstand r. Hiernach ist

$$J = \frac{i_0 L}{1 + \frac{R}{r}} \cdot \qquad (8)$$

Für die Leistung ergibt sich hieraus:

$$J^2 R = \frac{i_0^2 L^2}{\left(1 + \frac{R}{r}\right)^2} R \,. \qquad (9)$$

Um das Maximum dieses Ausdruckes zu erhalten, differenzieren wir nach R

$$d\frac{J^2 R}{d R} = \frac{i_0^2 L^2 r^2 (r - R)}{(r + R)^3}\,, \qquad (10)$$

Fig. 7.
Leistung eines Selen-Photoelementes S 50 in Abhängigkeit vom Widerstand und der Beleuchtungsstärke. Nach B. LANGE

setzen den Differentialquotienten gleich Null und lösen nach R auf. Hieraus erhalten wir die einfache Beziehung:

$$= R \,, \qquad (11)$$

d. h. die maximale Leistung wird erzielt, wenn der äußere Widerstand gleich dem Zellenwiderstand wird.

Obige Beziehung gilt jedoch nur, wenn r von R unabhängig ist, was auch für Cu_2O-Zellen ziemlich gut stimmt, nicht aber für Selenphotoelemente.

C. H. BARTLETT (7) machte daher für die Abhängigkeit des äußeren Photostromes J von der Beleuchtungsstärke L und dem äußeren Widerstand R folgenden Ansatz:

$$J = i_0 L - \quad \cdot L^n \cdot R \,. \qquad (12)$$

Unter dieser Annahme ergibt sich die maximale Leistung für

$$R = \frac{r}{2} \,. \tag{13}$$

L. A. WOOD (8) hat diese Beziehung für amerikanische Selenphotoelemente (Photronic) geprüft und hierbei als Mittelwert $R = \frac{r}{1,6}$ gefunden. Aus den in Fig. 7 dargestellten Messungen und auch aus anderen Untersuchungen ergibt sich ungefähr der gleiche Wert. Bei Selenphotoelementen wird demnach die maximale Leistung erzielt, wenn der äußere Widerstand etwa $^2/_3$ des Zellenwiderstandes ist, d. h. $R = \frac{2}{3}\,r$.

In Teil I wurde auf S. 60—68 gezeigt, daß die für jede Zelle wichtigen Daten durch die Zellencharakteristik darstellbar sind. In der Zellencharakteristik wurde der Kurzschlußstrom, die Leerlaufspannung und der Zellenwiderstand im Bereich von 0—1000 Lux dargestellt. Vielfach genügt auch die Angabe dieser Werte für 1000 Lux. In diesem Abschnitt haben wir als weitere wichtige Größe die Leistung der Zelle kennengelernt. In Tabelle 2 ist dieser Wert für Selenphotoelemente verschiedener Größe mit angegeben.

Tabelle 2

Leistung verschiedener Photoelemente bei 10 cm² Oberfläche und 1000 Lux (1 Lumen)

Zellen Type	i_0	e_∞	R	N
Selen S 50	450 μA	350 mV	1000 Ω	60 μW
Selen Weston	130 μA	150 mV	3000 Ω	12 μW
Cu_2O-V	100 μA	10 mV	400 Ω	1 μW
Cu_2O-H	10 μA	1 mV	500 Ω	0,02 μW
Cu_2O Photox	160 μA	300 mV	2000 Ω	20 μW

Man war selbstverständlich stets bemüht, die Leistung der Photoelemente zu vergrößern, und es fehlte in den letzten Jahren auch nicht an Mitteilungen über neuartige Systeme mit angeblich viel größerer Empfindlichkeit. Wegen der Unbestimmtheit derartiger Angaben erwiesen sich dieselben jedoch oft als haltlos. Für Vergleichszwecke sind daher in Tabelle 2 einige charakteristische Daten verschiedener Photoelemente angegeben. Hiernach überwiegt

die Leistung der Selenphotoelemente alle anderen Systeme so weit, daß dieselben fast ausschließlich angewandt werden.

Die vorstehenden Angaben über die Leistung beziehen sich nur auf weißes Sonnen- oder Glühlampenlicht. Wissenschaftlich interessant ist auch die Frage nach der Quantenausbeute in den einzelnen Spektralbereichen, d. h. das Verhältnis zwischen der Anzahl der ausgelösten Photoelektronen zu der Anzahl der auffallenden Lichtquanten. Hierüber liegen Messungen von WAIBEL (9) vor, der die Quantenausbeute von Cu_2O-Vorderwandzellen im Bereich ihrer größten Empfindlichkeit bei etwa 500 mμ untersuchte und hierbei

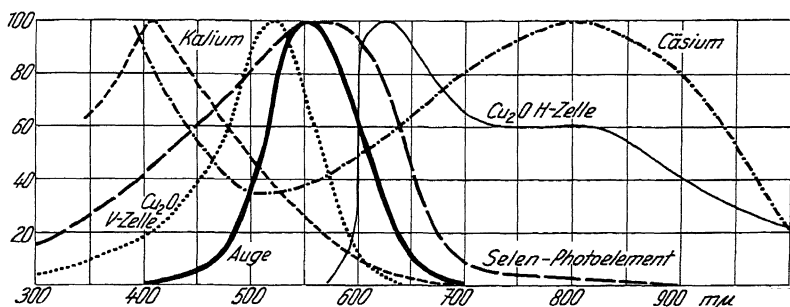



Fig. 8.
Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Photoelemente und Alkalizellen

eine 25—50$^0/_0$ige Quantenausbeute fand, so daß etwa jedes zweite Lichtquant ein Photoelektron auslöst. K. SCHARF und O. WEINBAUM (10) haben das Verhalten der gleichen Zellen für Röntgenstrahlen untersucht und fanden hierbei für eine Wellenlänge von 0,157 Å 16,0 Coulomb/cal entsprechend $3 \cdot 10^5$ Elektronen pro Lichtquant. Das Quantenäquivalent ist demnach weit überschritten, so daß wir mit einer Sekundärionisation der primär ausgelösten Elektronen rechnen müssen. Es besteht daher durchaus die Möglichkeit, daß bei Selen-Photoelementen das Quantenäquivalent auch im sichtbaren Gebiet überschritten wird, da der energetische Nutzeffekt der Photoelemente, d. h. das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung zur absorbierten Strahlungsenergie sehr klein ist. Die Leistung der Selen-Photoelemente beträgt gegenwärtig für unzerlegtes Sonnenlicht maximal etwa 100 μW pro Lumen, während die Energie der sichtbaren Sonnenstrahlung etwa 5 mW pro Lumen beträgt, so daß sich hieraus ein energetischer Nutzeffekt von kaum $2^0/_0$ ergibt.

Nachdem wir Strom-, Spannungs- und Leistungsempfindlichkeit erörtert haben, verbleibt uns nur noch die spektrale Empfindlichkeit, über die wir jedoch bereits in Teil I, S. 76—87 (sichtbarer Spektralbereich) und S. 91—96 (Empfindlichkeit im Röntgengebiet) ausführlich berichtet haben. Wir können uns daher hier mit einem kurzen Vergleich der verschiedenen Systeme begnügen. In Fig. 8 ist die spektrale Empfindlichkeit für verschiedene Photoelemente und Alkalizellen dargestellt und zwar so, daß das Maximum der Empfindlichkeit jeweils gleich 100 gesetzt wurde. Wie aus dieser Darstellung ersichtlich, zeichnet sich das Selen-Photoelement auch in seiner spektralen Empfindlichkeit aus, insofern als es der Augenempfindlichkeitskurve am nächsten kommt und dieselbe vollständig umhüllt, so daß es möglich ist, durch geeignete Filter die spektrale Empfindlichkeit der Zellen an die Augenempfindlichkeit anzugleichen. Hinzu kommt noch die hohe Stromempfindlichkeit dieser Zellen, so daß selbst in den Spektralbereichen, in welchen die prozentuale Empfindlichkeit kleiner ist, die Photoströme vergleichsweise groß sind. So liefern Se-Photoelemente bei einer Wellenlänge von 700 mμ größere Photoströme als Cu_2O-H-Zellen, obgleich ihre prozentuale Empfindlichkeit in diesem Bereich wesentlich kleiner ist.

Abschließend legen wir uns nur noch die Frage nach der Wahl der geeignetsten Zelle vor, die für alle Anwendungen von entscheidender Bedeutung ist. Wie aus vorstehenden Ausführungen hervorgeht, hängt die Beantwortung dieser Fragen durchaus von den verschiedenen Anforderungen ab, die an die Zelle gestellt werden. Wird lediglich eine hohe Spannungsempfindlichkeit gewünscht, so sind eine Alkalizelle oder ein Photowiderstand (Selen- oder Thallofidzelle) günstig, die eine Spannungsempfindlichkeit von etwa 5—10 V pro Lumen besitzen. Wird jedoch gleichzeitig Wert auf besondere Trägheitslosigkeit gelegt, wie z. B. für Fernsehzwecke, so scheiden Photowiderstände aus. Hinsichtlich der Stromempfindlichkeit sind dagegen die Selen-Photoelemente den Alkalizellen überlegen und bieten auch weitere Vorteile, nämlich die einfache Anwendung ohne Hilfsspannung und eine spektrale Empfindlichkeit, die der des Auges am nächsten kommt. Auch die weitgehende Konstanz und die lineare Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtungsstärke machen Selen-Photoelemente für photometrische Messungen besonders wertvoll.

Kapitel II

Photoelektrische Beleuchtungsmesser

Da das menschliche Auge für die direkte Bestimmung der Beleuchtungsstärke untauglich ist, hat man sich viel mit der Konstruktion optischer Beleuchtungsmesser beschäftigt, wobei die zu messende Helligkeit mit einer Lampe bekannter Leuchtstärke verglichen wird oder durch einen Graukeil so weit geschwächt wird, daß die deutlichen Konturen verschwinden. Beide Methoden sind jedoch von der Sehtüchtigkeit des Beobachters abhängig. Man war daher bemüht, objektive Beleuchtungsmesser zu schaffen, die eine schnelle und zuverlässige Messung gestatten. Bereits ELSTER und GEITEL haben ihre ersten Alkali-Photozellen für photometrische Zwecke benutzt. Weitaus einfacher sind photoelektrische Beleuchtungsmessungen mit Photoelementen. Hierfür ist lediglich eine Zelle in Verbindung mit einem Drehspulgalvanometer geeigneter Empfindlichkeit erforderlich.

In der Erkenntnis, daß besseres Licht die Arbeitsleistung fördert, haben Beleuchtungsmesser in letzter Zeit besondere Bedeutung erlangt. Bevor wir uns jedoch mit den verschiedenen Ausführungsformen dieser Geräte befassen, wollen wir zuvor die Anforderungen kennenlernen, die man aus physikalischen Gründen an derartige Instrumente stellen muß.

a) Grundsätzliches

1. Konstanz

Eine grundlegende Anforderung, die nicht nur an objektive Beleuchtungsmesser, sondern an alle eichfähigen Geräte gestellt werden muß, ist ihr zeitlich konstantes Verhalten. Die Frage nach der Konstanz photoelektrischer Zellen war daher seit Beginn ihrer Anwendung für photometrische Zwecke oft und heiß umstritten. Es ist daher verständlich, daß auch über die Konstanz der Photoelemente verschiedene Meinungen geäußert wurden.

Die Einfachheit im Aufbau und Gebrauch erwarb den photoelektrischen Beleuchtungsmessern bald zahlreiche Freunde, welche die Vorteile dieser Instrumente betonten und auch günstige Angaben über ihre zeitliche Konstanz machten.

Anderer Meinung waren bisweilen Fachleute, die an den Gebrauch optischer Photometer gewöhnt waren und die sich auf ihr

Auge verlassen konnten. Diese Kritiker behaupteten in einzelnen Fällen eine ganz erhebliche Inkonstanz und verfochten ihre Auffassung mit einiger Polemik. Es handelt sich hierbei durchaus nicht nur um die optimistische Darstellung auf der einen Seite und um eine übertriebene Kritik andererseits. Wie wir sofort sehen werden, haben beide Parteien recht, und es kommt bei einer Entscheidung lediglich auf die Grenzen des Meßbereiches an.

Wie in Teil I, S. 114—122 ausführlicher gezeigt, müssen wir zwischen einer reversiblen Ermüdung und einer Konstanz über längere Zeitabschnitte unterscheiden, und zwar hängen beide Eigenschaften weitgehend von der Beleuchtungsstärke ab. Belichtet man beispielsweise ein Selen-Photoelement mit 100000 Lux, so kann man in wenigen Minuten eine Abnahme des Photostromes bis zu 30% beobachten. Im Dunkeln erholt sich jedoch die Zelle und liefert bei erneuter Belichtung den gleichen Photostrom. Berücksichtigt man diese Ermüdung nicht und mißt nacheinander starke und schwache Beleuchtungsstärken, so kann man Werte finden, die absolut nicht konstant sind und die je nach der Geschwindigkeit und Reihenfolge der Messungen ein völlig wirres Bild liefern [vgl. W. Grundmann und L. Kassner (11) und die Kritik hierzu von R. Sewig (12) und L. Bergmann (13)]. Zu ähnlichen Fehlresultaten kann man auch bei einer Untersuchung der Konstanz über längere Zeitabschnitte kommen. Je nach der Beleuchtungsstärke und Ausführung der Messungen erhält man Werte, die von der reversiblen Ermüdung der Zelle abhängen. Es hat sich nun gezeigt, daß alle diese Erscheinungen weitgehend von der Beleuchtungsstärke abhängen. Während die reversible Ermüdung bei kleineren Beleuchtungsstärken nur 1—2% beträgt, zeigen dieselben Zellen über 1000 Lux Ermüdungserscheinungen von mehr als 5%. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, wird in diesem Bereich auch die Abweichung vom linearen Anstieg des Photostromes mit der Beleuchtungsstärke groß. Hieraus folgt, daß man zur Erzielung ausreichender Konstanz nur bis etwa 1000 Lux messen darf. Für größere Beleuchtungsstärken muß man Filter anwenden, welche die Beleuchtungsstärke entsprechend verringern.

In Tabelle 3 sind die Resultate längerer Dauerversuche wiedergegeben, bei denen die Kontrollmessungen nach mehrstündiger Dunkelpause bei einer Beleuchtungsstärke von 1000 Lux ausgeführt wurden. Wie hieraus hervorgeht, zeigen die im Dunkeln aufbewahrten Zellen im Verlauf eines halben Jahres nur geringfügige

Tabelle 3
Dauerversuche mit Selenphotoelementen

Zeit: Monate	Beleuchtungsstärke			
	Dunkel	500 Lux	Tageslicht	Sonnenlicht
0	0,45 mA*	0,42 mA*	0,43 mA*	0,41 mA*
1	0,44 mA	0,41 mA	0,42 mA	0,39 mA
2	0,44 mA	0,41 mA	0,41 mA	0,39 mA
3	0,44 mA	—	0,40 mA	0,38 mA
6	0,44 mA	—	0,39 mA	0,35 mA
9	0,44 mA	—	0,39 mA	0,35 mA

* Kontrollmessungen bei 1000 Lux.

Änderungen, ebenso die mit 500 Lux beleuchteten Zellen. Die dem diffusen Tageslicht bei Beleuchtungsstärken bis etwa 10000 Lux ausgesetzten Zellen zeigen bereits eine Abnahme des Photostromes um etwa 8%, während die Änderung im Sonnenlicht fast doppelt so groß ist. Aus diesen Versuchen folgt weiterhin, daß die kurzzeitige Einwirkung hoher Beleuchtungsstärken die Konstanz nicht merklich beeinflußt, und daß man selbst bei Beleuchtungsstärken von 10000 Lux mit einer jahrelangen Arbeitsfähigkeit der Zellen rechnen darf, wenn es nicht auf hohe Konstanz wie z. B. bei einem Relaisbetrieb ankommt. Ein Beleuchtungsmesser, der täglich für Kontrollmessungen im Laboratorium benutzt wurde, zeigte im Verlauf eines Jahres Abweichungen, die unter 1% lagen.

2. Linearität

Als besonderer Vorteil der Photoelemente wurde bereits die lineare Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtungsstärke hervorgehoben. Wie in Teil I, S. 60—68 ausführlich gezeigt wurde, besteht eine lineare Beziehung jedoch nur dann, wenn der äußere Widerstand klein gegen den Zellenwiderstand ist, der von der Beleuchtungsstärke abhängt. Aber selbst der Kurzschlußstrom der Zelle weist bei hoher Beleuchtungsstärke erhebliche Abweichungen vom linearen Verlauf auf, da die Widerstände von Halbleiter und Elektroden unvermeidlich sind. Wie praktische Versuche zeigten, liegen für eine Zelle S 50 und einen äußeren Widerstand von etwa 600 Ohm die Abweichungen bis 100 Lux unter 1%. Zur Erweiterung des Meßbereiches auf 1000 Lux kann die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes durch einen Nebenschluß herabgesetzt werden, so daß dieselbe lineare Skala für beide Meßbereiche benutzbar wird, ohne daß die Abweichungen größer als 1% werden. Man hat versucht,

durch Anwendung einer nicht linearen empirisch geeichten Skala einen größeren Meßbereich zu erzielen. Bei geringen Anforderungen genügt dies Verfahren. Bei genauen Messungen macht sich jedoch die Ermüdung und die zeitliche Inkonstanz störend bemerkbar. Aus diesen Gründen sollte man alle direkten Messungen über 1000 Lux vermeiden und hierfür geeignete Filter anwenden, worauf E. Lux (14) bereits bei den ersten Beleuchtungsmessern hinwies.

3. Cosinusgesetz

Das Lambert'sche Cosinusgesetz besagt, daß die Beleuchtungsstärke einer Fläche vom Cosinus des Einfallswinkels abhängt, so daß z. B. für einen Einfallswinkel von 60° die Beleuchtungsstärke auf die Hälfte sinkt. Da ein senkrechter Lichteinfall bei photoelektrischen Beleuchtungsmessungen nur selten vorhanden ist, müssen Beleuchtungsmesser schräg einfallendes Licht dem Cosinusgesetz entsprechend bewerten.

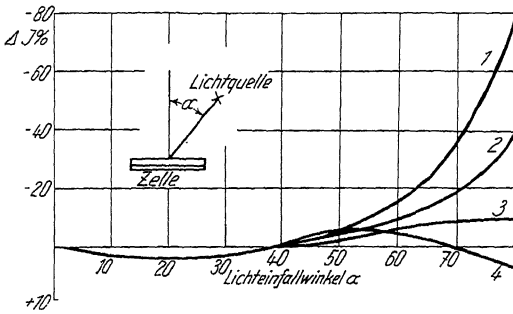



Fig. 9.
Prozentuale Abweichung des Photostromes ($\Delta J\,^0/_0$) verschiedener Selenphotoelemente vom Cosinusgesetz. Kurve *1* S.A.F.-Zelle; *2* System B. Lange; *3* wie *2*, mit Platinopalglasfilter; *4* Zelle mit Papierschirm nach R. Sewig

Es ist von vornherein klar, daß die Höhe des Zellenrandes für die Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtungsstärke von ausschlaggebender Bedeutung ist, da ein hoher Rand bei flacher Beleuchtung einen starken Schatten gibt. Dementsprechend zeigt die S. A. F.-Zelle, wie aus Fig. 9, Kurve 1 ersichtlich, große Abweichungen. Wesentlich kleiner sind die Abweichungen für Photoelemente in Metallfassung mit flachem Rand (Kurve 2). Noch günstiger verhalten sich diese Zellen mit einem Platinopalglasfilter, das aus einer matt geschliffenen Opalglasplatte mit hohem Lichtstreuvermögen und einer durch Kathodenzerstäubung aufgebrachten Platinschicht (vgl. Fig. 12) besteht. Ähnlich günstig wirkt auch das Korrektionsfilter für die Augenempfindlichkeit (S. 17) mit einer Deckschicht aus Opalglas.

Einen anderen Weg zur Korrektion der Abweichungen vom Cosinusgesetz haben R. Sewig und W. Vaillant (15) beschritten; sie verwenden einen aus transparentem Papier hergestellten Kegelstumpf, der auf die Zellen aufgesetzt wird. Wie aus Kurve 4 in Fig. 9 ersichtlich, entstehen hierdurch zwar positive Abweichungen[1]) zwischen 0 und 30° und zwischen 70 und 90°, die aber stets klein bleiben.

Sieht man von den starken Abweichungen der Kurve 1 in Fig. 9 ab, die lediglich durch eine ungünstige Zellenfassung bedingt sind, so läßt sich zusammenfassend sagen, daß bei den meisten Beleuchtungsmessungen der Cosinusfehler auch ohne Korrektionsmittel nicht ins Gewicht fällt, da der prozentuale Anteil der Intensität der unter flachem Winkel einfallenden Strahlung, für die der Cosinusfehler größer wird, niedrig ist. Handelt es sich jedoch um die Messung einer stark gerichteten Beleuchtung, so wird man zweckmäßig ein Platinopalglasfilter benutzen, welches außerdem hohe Beleuchtungsstärken so weit verringert, daß die Zellen konstant bleiben und störende Ermüdungserscheinungen verhindert werden.

4. Augenempfindlichkeit

Bei allen photometrischen Messungen ist die spektrale Empfindlichkeit des Meßorganes von ausschlaggebender Bedeutung, da eine Übereinstimmung mit visuellen Messungen nur dann vorhanden ist, wenn das Meßorgan die gleiche oder zumindest eine ähnliche spektrale Empfindlichkeit wie das menschliche Auge besitzt. Würde man als Strahlungsempfänger beispielsweise Thermoelemente oder Bolometer benutzen, so würde man lediglich die Gesamtenergie der Strahlung messen, könnte hieraus aber keinen Schluß auf die visuelle Helligkeit des Strahlers ziehen. Ein noch nicht sichtbar glühender Lötkolben, der eine größere Energie abstrahlt als eine Glühlampe, würde größere Thermoströme als die Lampe geben.

Wir wiesen bereits auf S. 10 darauf hin, daß sich die spektrale Empfindlichkeit der Selen-Photoelemente dadurch auszeichnet, daß sie sich über das gesamte Gebiet der Augenempfindlichkeit erstreckt, so daß durch Filter geeigneter Absorption eine völlige Angleichung an die Augenempfindlichkeit möglich ist. Wie aus Fig. 8 ersichtlich, zeigen Selen-Photoelemente die größte Abweichung im kurzwelligen

[1]) Positive Abweichungen treten auch bei zu hoher Beleuchtungsstärke auf. Wird die Beleuchtungsstärke bei schrägem Lichtauffall verringert, so entspricht die Abnahme des Photostromes der gekrümmten Licht-Stromcharakteristik.

Spektralbereich. Wäre die spektrale Zusammensetzung aller Strahlungsquellen gleich, so würde diese Abweichung überhaupt nicht stören, sie könnte vielmehr bei der Eichung berücksichtigt werden. Dies trifft jedoch nicht zu. Die Strahlung einer Glühlampe entspricht einer Temperatur von etwa 2700° K, während die Sonne nahezu 6000° K hat. Dementsprechend liegen etwa 40% der Sonnenstrahlung im sichtbaren Spektralgebiet, bei der Glühlampe aber noch nicht einmal 10%. Erfreulicherweise zeigt trotz dieser sehr verschiedenen Strahlungsverteilung ein bei 2840° K (Internationale photometrische Standardlampe *A*) geeichter Beleuchtungsmesser mit Selen-Photoelementen gegenüber der Sonnenstrahlung (Standardlampe *A* mit Filter nach R. DAVIS und K. GIBSON (16)] nur Abweichungen von wenigen Prozenten. Ähnlich klein sind auch die Abweichungen bei verschiedenartigen Glühlampen. Bei Tageslicht und Glühlampenmessungen erübrigt sich daher die Anwendung irgendeines Korrektionsfilters; ebenso bei Gasglühlicht, da die diskontinuierliche Strahlung der seltenen Erdoxyde von der Zelle ähnlich wie vom menschlichen Auge bewertet wird. Anders liegen die Verhältnisse bei Quecksilber- und Natriumlampen und bei Helium- und Neon-Leuchtröhren. Die monochromatische Strahlung dieser Lampen verursacht Abweichungen, die dem Unterschied der Zellenempfindlichkeit und der Augenempfindlichkeit für die betreffende Wellenlänge entsprechen.

Wie H. KREFFT (17) zeigt, läßt sich aus dem spektralen Empfindlichkeitsverlauf der Zelle für jede Wellenlänge ein Faktor bestimmen, unter dessen Berücksichtigung der photoelektrisch gemessene Wert die Beleuchtungsstärke in HK angibt. Das rechnerische Verfahren nach KREFFT ist nicht nur auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkt, sondern für alle Spektralgebiete, auch das UV-Gebiet, geeignet und kann z. B. auch auf die Erythemempfindlichkeit der menschlichen Haut bezogen werden. Für den sichtbaren Spektralbereich sind jedoch bereits Filter entwickelt, die ohne Rechnung eine Angleichung an die Augenempfindlichkeit ermöglichen. Bereits vor mehr als 50 Jahren hat C. E. FRITTS (18) seine ersten Selen-Photoelemente dadurch an die Augenempfindlichkeit angeglichen, daß er 3 Zellen parallel schaltete und jede dieser Zellen mit einem besonderen Farbfilter versah. Dieses Verfahren der Nebeneinanderschaltung der Filter wurde neuerdings von A. DRESLER (19) dahin abgeändert, daß er nicht 3 Zellen benutzte, sondern die verschiedenen Filter auf einer einzelnen Zelle nebeneinander anordnete.

Diese Nebeneinanderschaltung der Filter bietet den Vorteil, durch Verschiebung derselben jede Zelle einzeln abgleichen zu können. Nachteilig ist es aber, daß die einzelnen Teile der Zelle verschieden empfindlich sind, so daß nur Strahlenbüschel meßbar werden, die zumindest so groß wie die Zelle sind. Ein weiterer Nachteil ist es, daß durch Reflexion und Polarisation der auffallenden Strahlung erhebliche Abweichungen vom Cosinusgesetz auftreten, die durch die Lichtbrechung an den Stoßkanten der einzelnen Filter noch erhöht werden. Da wir jedoch heutzutage unter Anwendung neutralgrauer Platinelektroden eine sehr gleichmäßige spektrale Empfindlichkeit der Zellen erzielen können, erübrigt es sich, jede Zelle einzeln abzugleichen. Es ist daher möglich, mit einem homogenen Filter eine gute Anpassung an die Augenempfindlichkeit zu erzielen. Wie O. H. Knoll (20) zeigte, kann durch ein Flüssigkeitsfilter geeigneter Absorption eine fast ideale Anpassung an die mittlere Augenempfindlichkeit erzielt werden. Für technische Zwecke benötigt man jedoch feste Filter hoher Konstanz. Recht befriedigende Ergebnisse erzielte B. Lange (21) mit einem Filter aus zwei verkitteten Farbgläsern von Schott und Gen. Eine noch günstigere Wirkung konnte durch Anwendung einer Deckplatte aus Opalglas erzielt werden, wodurch gleichzeitig eine gute Übereinstimmung mit dem Cosinusgesetz (vgl. Fig. 9) erzielt wurde.

Fig. 10.
////// Streubereich der spektralen Hellempfindlichkeit des Auges.
—— Spektrale Empfindlichkeit eines Se-Photoelementes mit Filter nach Dresler.
..... Mit Filter nach Lange

Bei einer Beurteilung der erreichten Korrektion muß man berücksichtigen, daß die Augenempfindlichkeit auch nur einen theoretischen Mittelwert darstellt, von dem die Empfindlichkeit einzelner Beobachter erheblich abweicht. In Fig. 10 ist der Streubereich der Empfindlichkeit von 200 farbtüchtigen Beobachtern nach neueren amerikanischen Untersuchungen schraffiert dargestellt und gleichzeitig die Werte für das Dresler'sche Filter nach Messungen von

J. RIECK (22) und die Empfindlichkeitskurve mit dem LANGE'schen Opalglasfilter angegeben. Obgleich für einzelne Wellenlängen noch merkliche Abweichungen vorliegen, sind photoelektrische Messungen trotzdem den visuellen vorzuziehen, da der einzelne Beobachter kaum je die Abweichung seiner Augen von der mittleren Augenempfindlichkeit kennt und mit der Möglichkeit rechnen muß, daß seine Messungen größere Abweichungen aufweisen. Zu berücksichtigen ist auch, daß die visuelle heterochrome Photometrie die Augen sehr ermüdet.

5. Temperatureinfluß

Da Beleuchtungsmessungen häufig im Freien auszuführen sind, ist es wichtig, daß der Temperatureinfluß auf den Meßwert gering bleibt. In Teil I, S. 73 wurde bereits nachgewiesen, daß für Selen-Photoelemente bei kleinen Beleuchtungsstärken und niederen Außenwiderständen günstige Verhältnisse vorliegen. Bei Beleuchtungsmessern hat man jedoch auch den Temperaturfehler des Drehspulgalvanometers zu berücksichtigen. Durch Anwendung von temperaturkonstanten Vor- und Nebenwiderständen läßt sich jedoch dieser Einfluß verringern, so daß der gesamte Temperaturfehler guter photoelektrischer Beleuchtungsmesser gering ist. So zeigte ein Beleuchtungsmesser Standardmodell (vgl. S. 19) bei 10° Temperaturerhöhung eine Fehlweisung von -2% und bei 10° Untertemperatur einen Fehler von $+2\%$.

b) Die verschiedenen Ausführungsformen photoelektrischer Beleuchtungsmesser

1. Beleuchtungsmesser für den sichtbaren Spektralbereich

Wie wir bereits erwähnten, besteht ein einfacher Beleuchtungsmesser aus einem Photoelement in Verbindung mit einem Zeigergalvanometer. Eine derartige Ausführung besitzt der in Fig. 11 dargestellte Standardbeleuchtungsmesser. Für die Messung wird die Zelle an den Ort gehalten, dessen Beleuchtungsstärke gemessen werden soll, und der Meßwert in Lux unmittelbar am Zeigerausschlag abgelesen. Durch einen Umschalter sind zwei Meßbereiche bis 100 und 1000 Lux einstellbar.

Es bestehen jedoch Schwierigkeiten in der Erfassung kleinerer und höherer Meßbereiche. Bei kleinen Beleuchtungsstärken sind die Photoströme sehr klein, und bei Beleuchtungsstärken über 1000 Lux stören der nicht lineare Verlauf des Photostromes, die Ermüdungs-

erscheinungen und die Inkonstanz. Es ist naheliegend, für hohe Beleuchtungsstärken Filter anzuwenden. Derartige Filter müßten jedoch verschiedene Bedingungen erfüllen. Sie dürfen nicht selektiv absorbieren und Abweichungen vom Cosinusgesetz verursachen, sie dürfen sich durch die absorbierteStrahlung nicht zu stark erwärmen, und vor allen Dingen müssen sie konstant sein. Es war schwierig, ein Filter zu finden, das allen diesen Ansprüchen genügt. Sehr günstige Ergebnisse erzielte jedoch H. PETTERSSON (23) mit einem Filter, das aus einem Opalglas in Verbindung mit einer feinen Siebblende besteht. Dieses nach PETTERSSON benannten Filter wurden von B. LANGE so weiterentwickelt, daß an Stelle einer Siebblende die grob geschliffene Seite des Opalglases durch Kathodenzerstäubung mit einer dünnen Platinschicht überzogen wurde. Die tiefer liegenden Stellen der rauhen Oberfläche erhalten weniger Platin und wirken wie ein feines Lochsieb. Durch Wahl der geeigneten Bestäubungsdauer läßt sich die Dicke der Platinschicht so abstimmen, daß Filter mit einer genau definierten Lichtdurchlässigkeit von 50% bis herab zu 0,1% herstellbar sind. Die günstige Wirkung der Lichtstreuung des Platinopalglasfilters wird noch durch seine besondere Fassung (Fig. 12) unterstützt. Das auch auf der

Fig. 11.
Photoelektrischer Beleuchtungsmesser. Standardmodell. Nach B. LANGE

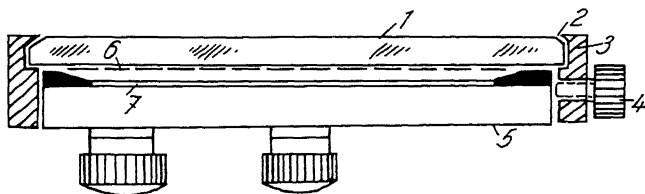



Fig. 12.
Platinopalglasfilter nach H. PETTERSSON (Schnitt)

Oberfläche mattierte Opalglas *1* ist durch eine schmale Facette *2* im Metallring *3* befestigt. Mit der Schraube *4* wird das Filter auf dem Zellengehäuse *5* gehalten, so daß die platinierte Seite des Glases dicht vor der Zellenoberfläche liegt. Die Fassung besitzt somit überhaupt keinen abschattenden Rand und wirkt daher auch bei sehr flachem Lichteinfall günstig. Dadurch, daß die Oberfläche

des Opalglases größer als die wirksame Zellenfläche ist, konnte eine weitere Übereinstimmung mit dem Cosinusgesetz erzielt werden. Den gleichen Aufbau wie das Platinopalglasfilter besitzt auch das Korrektionsfilter für die Augenempfindlichkeit, nur daß an Stelle der Platinschicht zwei Farbgläser mit der Opalscheibe verkittet sind. Auch dieses Filter zeigt daher eine gute Übereinstimmung mit dem Cosinusgesetz.

Durch Anwendung eines Platinopalglasfilters mit 1% Durchlässigkeit werden die beiden Meßbereiche des Standardluxmeters um den 100fachen Betrag erweitert, so daß hiermit Beleuchtungsstärken bis 100000 Lux, d. h. direkte Sonnenstrahlung, meßbar werden.

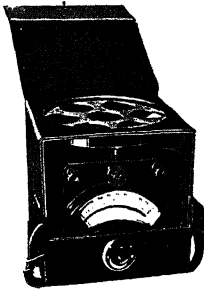



Fig. 13. Photoelektrischer Beleuchtungsmesser. Spezialmodell in Bereitschaftstasche. Nach B. Lange

Wir kommen nunmehr zur Ausdehnung des Meßbereiches auf kleine Beleuchtungsstärken, wobei, wie bereits erwähnt, die Schwierigkeit in der Messung der kleinen Photoströme liegt. Ein Photoelement von 50 mm ϕ liefert bei 100 Lux etwa 40 Mikroamp. Hierfür läßt sich noch Vollausschlag eines Zeigerinstrumentes mit kleinem Temperaturfehler und aperiodischer Einstellung erzielen. Man hat auch bereits Zeigerinstrumente mit höherer Empfindlichkeit gebaut; derartige Instrumente sind jedoch transportempfindlich und besitzen größere Einstellfehler. Aus diesen Gründen ist ein anderer Weg zur Erzielung hoher Empfindlichkeit günstiger, nämlich die Anwendung von Vielfachzellen. Der in Fig. 13 dargestellte Beleuchtungsmesser besitzt dementsprechend eine auf der Vorderseite der Bereitschaftstasche angeordnete Siebenfachzelle. Mit dieser großen Zelle kann unter Anwendung eines genügend stabilen und präzisen Meßinstrumentes eine Empfindlichkeit von 10 Lux für Vollausschlag erzielt werden, so daß auf der 100teiligen spiegelunterlegten Skala Beleuchtungsstärken von 0,1 Lux ab meßbar werden. Ein derartiger Beleuchtungsmesser eignet sich besonders für die Messung der Straßenbeleuchtung, die vielfach nur wenige Lux beträgt, und auch für die Bestimmung der Reichweite von Scheinwerfern, die nach Vorschriften des Reichsgesetzblatts (24) in 100 m Entfernung gemessen wird.

Durch einen eingebauten Umschalter sind zwei weitere Meßbereiche bis 1000 Lux einstellbar, die durch ein Platinopalglasfilter

auf 100000 Lux erweitert werden, so daß sich dieses hochempfindliche Spezialinstrument für alle beleuchtungstechnischen Messungen eignet.

Für astronomische Messungen und für wissenschaftliche Arbeiten wird bisweilen eine noch höhere Empfindlichkeit benötigt, die sich durch Anwendung von Spiegelgalvanometern erreichen läßt. Spiegelgalvanometer erfordern jedoch eine besondere Ableseeinrichtung mit Fernrohr oder Lichtzeiger, wofür besondere Aufbauten erforderlich werden, die einen Transport sehr erschweren. Eine wesentliche Vereinfachung konnte durch Anwendung des Multiflexgalvanometers erzielt werden, das die Empfindlichkeit eines Spiegelgalvanometers mit der Einfachheit eines Zeigerinstrumentes verbindet. Das Multiflexgalvanometer ist ein Spiegelgalvanometer, bei dem Beleuchtungseinrichtung, Lichtzeiger, Skala und Regelwiderstand in einem handlichen Gehäuse untergebracht sind. Durch mehrfache Reflexion des Lichtzeigers an 3 oberflächenversilberten Spiegeln und einem Prisma ist ein Lichtzeiger von 1 m Länge in einem Gehäuse von 23 cm Höhe untergebracht. Wie aus der schematischen Schnittzeichnung (Fig. 14) ersichtlich, wird der punktförmige Glühfaden der Lampe durch einen kleinen Scheinwerfer auf dem Galvanometerspiegel abgebildet, während die Abbildung einer feinen Strichmarke, welche sich auf der Vorderseite der Kondensorlinse befindet, auf der 200 mm langen Skala erfolgt. Mit dem Drehschalter sind verschiedene Meßbereiche einstellbar, außerdem kann hiermit das System für den Transport kurz geschlossen werden. Für die Beleuchtungseinrichtung ist eine 4 Volt-Batterie erforderlich oder ein kleiner Netztransformator, der ebenfalls im Gehäuse eingebaut ist. Die beiderseitig gespannt und federnd aufgehängte Drehspule stellt sich schnell ein und erfordert keine nivellierte Aufstellung, so daß auch Messungen im Freien leicht ausführbar sind. Die Empfindlichkeit des Systems beträgt bei 1000 Ω Widerstand etwa $3 \cdot 10^{-9}$ A, so daß mit einem Selen-Photoelement S 50 eine Empfindlichkeit von $^1/_{100}$ Lux pro Skt. erzielbar ist, die sich bei Anwendung der großen Zelle S 145 auf $^1/_{1000}$ Lux pro Skt. steigern läßt. Diese Empfindlichkeit reicht bereits für verschiedene astronomische und meteoro-

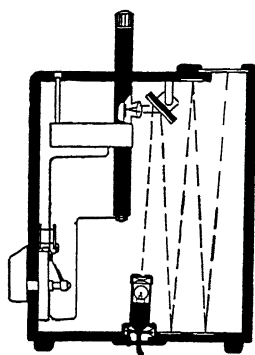



Fig. 14.
Multiflexgalvanometer.
Nach B.

logische Messungen aus. So hat R. ROCH mit der in Fig. 15 dargestellten Apparatur das Mondlicht gemessen und dessen Einfluß auf Wolkenbildung und Wetter untersucht. Die große Zelle befindet sich in einer wasserdichten Fassung mit Tubus auf einem Stativ mit Teilkopf und ist durch ein Gummikabel mit dem Multiflexgalvanometer verbunden.

Mit den vorstehend beschriebenen Beleuchtungsmessern ist zwar der gesamte Meßbereich erfaßbar. Trotzdem bestand das Bedürfnis

Fig. 15.
Große Zelle in wasserdichter Fassung und Lichtschutzrohr auf Stativ mit Teilkopf. Nach B. LANGE

Fig. 16.
Taschenluxmeter nach B. LANGE

nach einem besonders einfachen, handlichen und billigen Beleuchtungsmesser. Eine besonders handliche Bauweise konnte B. LANGE (25) dadurch erzielen, daß die Zelle im Gehäuse des Meßinstrumentes unter der durchsichtigen Skala angeordnet wurde. Das derart konstruierte Taschenluxmeter (Fig. 16) besitzt eine logarithmische Skala, so daß ein großer Meßbereich von 10—3000 Lux erzielt wird. Auf einer Drehtabelle kann aus der angezeigten Beleuchtungsstärke die Belichtungszeit für photographische Aufnahmen im Bereich von $^1/_{1000}$ Sekunde bis zu einer Minute abgelesen werden.

2. Photometer für das Ultraviolett und Röntgengebiet

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen höchstempfindlichen Beleuchtungsmesser mit Multiflexgalvanometer sind nicht nur für Messungen im sichtbaren Spektralbereich geeignet, sondern auch für den gesamten Strahlungsbereich von 1000 mμ über das UV-

Gebiet bis zur kurzwelligen Röntgenstrahlung. Selen-Photoelemente eignen sich daher auch für Messungen im therapeutisch wichtigen UV-Bereich von 200—400 mμ. Durch Anwendung eines Schwarzglasfilters läßt sich die sichtbare Strahlung abschirmen. Da jedoch die verschiedenen UV-Bereiche besondere Wirkung zeigen, interessiert auch die Möglichkeit, durch Anwendung geeigneter Filter die Intensität einzelner Spektralbereiche gesondert zu bestimmen.

Ein anderes Verfahren für die Messung des kurzwelligen UV wurde von L. Bloch (26) angegeben. Bloch benutzt hierfür eine gesättigte alkoholische Lösung vom Leukocyanid des Kristallvioletts. Die im unbestrahlten Zustande farblose Lösung färbt sich bei Ultraviolettbestrahlung allmählich blau. Aus dem Grad der Verfärbung kann die Stärke der Bestrahlung ermittelt werden. Da die Färbung unter dem Einfluß sichtbaren Lichtes keinerlei Veränderung erfährt, kann die Verfärbung gleichzeitig während der UV-Bestrahlung gemessen werden. Dieses Verfahren eignet sich für die Bestimmung der gesamten UV-Strahlung während eines Tages wie auch für die Bestimmung der Strahlungsintensität zu den verschiedenen Tagesstunden. Es handelt sich demnach um ein integrierendes Meßverfahren, mit dem wir uns in dem nächsten Abschnitt eingehender beschäftigen werden.

Ein ähnliches Verfahren zur objektiven Messung der UV-Intensität wurde von L. W. Pollak und Fr. Fuchs (26a) unter Anwendung des bioklomatischen UV-Dosimeters der I. G. Farbenindustrie entwickelt. Unterschiedlich zur Meßanordnung von Bloch wird hierbei das Leukosulfid des Fuchsins benutzt und die Verfärbung mit dem Teströhrchen in der Längsrichtung gemessen, so daß durch die lange Schichtdicke eine sehr viel höhere Empfindlichkeit erzielt wird. Nach dem Verfahren von Pollak können die normalen UV-Dosimeter durch die lichtelektrische Zusatzeinrichtung ergänzt werden, derart, daß auf dem Kopfstück des Dosimeters ein 4 Volt-Lämpchen aufgesetzt wird, das durch das Teströhrchen hindurch auf eine am anderen Ende befindliche Okularzelle strahlt. Der Photostrom wird mit einem Mikroamperemeter gemessen, derart, daß durch eingebaute Regelwiderstände der Zeigerausschlag für das unbestrahlte Dosimeter auf 100 eingestellt wird. Aus dem Zeigerrückgang ergibt sich dann unmittelbar die prozentuale Absorption und daraus die UV-Intensität.

In Teil I, S. 91—96 wurde bereits gezeigt, daß Selen-Photoelemente auch im Röntgengebiet empfindlich sind. Eine Zelle S 50

liefert etwa 2 μA pro Röntgeneinheit. Mit dem Multiflexgalvanometer kann man demnach noch etwa $^1/_{1000}$ r messen.

Man kann aber auch die Strahlung unsichtbarer Spektralbereiche durch Anwendung geeigneter Phosphore messen. Nach R. HERZ (I. G. Farben, Berlin) ist bei Anwendung von Leuchtfolien unter Ausnutzung ihres Fluoreszenzlichtes der Photostrom 40 mal so groß als bei direkter Einwirkung des Röntgenlichtes auf die Zelle. Innerhalb des gemessenen Röhrenstrombereiches ergab sich ein nahezu proportionaler Anstieg des Photostromes und innerhalb des Spannungsbereiches ein nahezu quadratischer Anstieg des Photostromes, während die Absorption durch Metallfilter die bekannte exponentielle Gesetzmäßigkeit zeigte. Bei allen Röntgenmessungen ist jedoch darauf zu achten, daß sich die Zelle und die Leitung zum Galvanometer in einem geerdeten Metallmantel befinden, da sonst beim Einschalten der Röntgenröhre Aufladungen erfolgen, die einer Beschädigung der Zelle führen können.

Fig. 17.
Registrierender Beleuchtungsmesser.

M. PIRANI und R. ROMPE (27) beschreiben eine interessante Anwendung der Fluoreszenz zur Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht darauf, daß die Messung der verschiedenfarbigen Strahlung auf einen Intensitätsvergleich gleichfarbigen Lichtes zurückgeführt wird, so daß hierdurch die Schwierigkeiten einer heterochromen Photometrie überwunden werden.

3. Registrierende und integrierende Beleuchtungsmesser

Wir haben bereits im vorangehenden Abschnitt ein integrierendes Gerät für die UV-Strahlung kennengelernt, dessen Wirkungsweise auf dem photochemischen Vorgang der Verfärbung des Leukocyanids beruht. Für bioklimatische und meteorologische Zwecke ist jedoch nicht nur die Gesamtintensität wichtig, es interessiert auch der Momentanwert der Strahlung. Ein Gerät, das diese beiden Größen gleichzeitig erfaßt, ist der in Fig. 17 dargestellte registrierende

Beleuchtungsmesser. Derselbe besteht aus einem Fallbügelschreiber und einer Zelle auf Metallstativ mit Kugelgelenk. Derartige Geräte sind mit einer Zelle S 50 mit einer Empfindlichkeit von 100 bis 1000 Lux für Vollausschlag ausführbar. Mit einer großen Zelle S 145 ist die 10fache Empfindlichkeit erzielbar. Für Tageslichtmessungen über 1000 Lux wird nur Zelle S 50 in Verbindung mit einem Platinopalglasfilter benutzt.

Aus der jeweiligen Höhe des Kurvenzuges ergibt sich die Momentanintensität, während die umschriebene Fläche der Gesamtstrahlung entspricht. Für Schaltzwecke können Signalkontakte eingebaut werden, die bei Über- oder Unterschreitung einer bestimmten Beleuchtungsstärke in Tätigkeit treten.

Fig. 18.
Zelle mit Drehzähler

Bei photochemischen Arbeiten, Ausbleichversuchen oder photographischen Kopierprozessen interessiert weniger der Momentanwert der Beleuchtung, der z. B. bei Tages- oder Bogenlicht stark schwankt, sondern lediglich die eingestrahlte Lichtmenge. Für deren Messung können alle integrierenden Strommesser, wie z. B. Drehzähler oder elektrolytische Stromzähler benutzt werden. In Fig. 18 ist ein geöffneter Drehzähler mit Zelle auf Sockelstativ dargestellt.

Bei diesem Zähler[1]) dreht sich der Scheibenanker zwischen den

[1]) Derartige Meßgeräte, die etwa 3600 Umdrehungen pro mA-Stunde machen, haben in den letzten Jahren in der Fach- und Tagespresse besondere Aufmerksamkeit unter der Bezeichnung als „Sonnenmotor" erregt und hierbei zu utopischen Übertreibungen geführt. So wurde in einer technischen Zeitschrift berichtet, daß nunmehr eine direkte Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Ströme gelungen sei mit einem solchen Wirkungsgrad, daß eine Kupferoxydulzelle von Siemens in Pfenniggröße bei Sonnenbestrahlung einen Haushaltungsmotor treibt.

Polen eines Dauermagneten, während die Zuleitung des Photostromes über Schleifbürsten und kleine Kollektoren erfolgt. Der umlaufende Scheibenanker treibt ein Zählwerk, das in mA-Stunden oder in Lumen-Stunden eichbar ist.

In Fig. 19 ist eine Einrichtung für die Bestimmung der Ausbleichung von Farbproben im Sonnenlicht dargestellt, die von H. SOMMER und F. JACOBY (28) ausführlicher beschrieben wurde. Zwei Zellen sind auf den beiden Seiten eines Brettes mit den Farbproben angebracht. Die eine Zelle betätigt das untere schreibende Registrierinstrument, während die andere Zelle den darüber befindlichen Drehzähler antreibt. Handelt es sich um die Registrierung von Photoströmen unter 0,2 mA, so bereitet die Anwendung von Drehzählern insofern Schwierigkeiten, als die Achsenreibung störend wirkt und zu einer ungenauen Anzeige führen kann. Zur Behebung dieses Mißstandes kann der Zähler mit einem zweiten Anker auf gleicher Achse ausgerüstet werden. Durch einen kleinen Hilfsstrom wird der eine Anker betrieben, während der Photostrom dem zweiten Anker zugeführt wird. Aus der Differenz der Dunkel- und Hell-Drehzahlen ergibt sich die eingestrahlte Lichtmenge. An Stelle von Drehzählern sind auch Elektrolytzähler benutzbar, die eine höhere Stromempfindlichkeit haben.

Fig. 19.
Photoelektrische Meßeinrichtung für Ausbleichversuche.
Nach H. SOMMER und F. JACOBY

4. Raumhelligkeits- und Diffusitätsmesser

Während die Beleuchtungsstärke nur für eine bestimmte meist horizontale Ebene gemessen wird, interessiert beleuchtungstechnisch auch der räumliche Lichtstrom, der von W. ARNDT (29) als Begriff der Raumhelligkeit eingeführt wurde und gewissermaßen die Gesamthelligkeit aller in einem Punkte aus allen Raumrichtungen eingestrahlten Beleuchtungsstärken mißt. Nach einer Arbeit von B. LANGE (21) kann man für die Messung der Raumhelligkeit ein

Opalglaskugelphotometer mit angeschraubtem Photoelement benutzen.

Wie ARNDT (29) nachwies, wäre die ideale Lösung eine kugelförmige Zelle, die jedoch aus technischen Gründen nicht herstellbar ist. Nach einer Mitteilung aus dem Tungsram-Forschungslaboratorium (30) läßt sich eine angenäherte Lösung durch einen Dodekaederkörper, der aus 12 fünfeckigen Selen-Photoelementen besteht, finden.

Einen anderen Weg zur Charakterisierung der räumlichen Beleuchtung hat R. ROGGAN beschritten. ROGGAN führt den Begriff der Diffusität oder „Zerstreutheit des Lichtes“ ein. Sind alle Partiallichtflüsse gleich stark, so liegt ideal zerstreutes Licht mit 100% Diffusität vor. Bei Vorhandensein von Partiallichtflüssen in einer einzigen Richtung wäre die Diffusität gleich Null. Für die Messung der Diffusität schlägt ROGGAN die Anwendung einer Polyederzelle vor, deren Flächen so gegeneinander geschaltet sind, daß sich die Photoströme bei allseitiger gleicher Beleuchtung aufheben. Bei ungleichmäßiger Beleuchtung einzelner Flächen ergibt sich ein resultierender Photostrom, der ein Maß für die Diffusität der räumlichen Lichtdurchflutung ist. ROGGAN beschreibt auch einen Beleuchtungsmesser mit zwei senkrecht zueinander stehenden Zellen, die auf ein Kreuzspulinstrument wirken, so daß hiermit das Verhältnis der horizontalen zur vertikalen Beleuchtungsstärke meßbar wird.

Fig. 20.
Topfphotometer für Grubenlampen. Nach HIEPE

5. ULBRICHT'sche Kugel- und Topfphotometer

Bei der Bewertung von Glühlampen und Leuchtkörpern ist der Gesamtlichtstrom bzw. die mittlere Lichtstärke, gemessen in der ULBRICHT'schen Kugel, von besonderer Bedeutung. Aus diesem Wert und dem Leistungsverbrauch der Lampe errechnet sich die Lichtausbeute. Derartige Messungen sind mit photoelektrischen Beleuchtungs-

messern ohne weitere Hilfsmittel ausführbar. Es wird lediglich die Beleuchtungsstärke am Kugelfenster gemessen und aus dem so ermittelten Wert und dem Kugeldurchmesser der mittlere räumliche Lichtstrom errechnet. Zur Vereinfachung hat man auch bereits komplette Geräte gebaut mit einem Wattmeter für die Bestimmung der Leistungsaufnahme der Lampe und einem in Lumen geeichten Anzeigegerät. Bei der Photometrierung farbiger Lampen und Leuchtröhren ist die Anwendung eines Korrektionsfilters erforderlich und für die Messung starker Lampen ein Platinopalglasfilter.

Auch für die Photometrierung von Lampen besonderer Bauart sind einfache Spezialgeräte mit Photoelementen herstellbar. In Fig. 20 ist der schematische Aufbau eines Topfphotometers nach Hiepe (31) für die Bestimmung des räumlichen Lichtstromes von Grubenlampen dargestellt. Durch die Kreisblende wird die direkte Strahlung der Lampe auf die Zelle abgeschirmt, so daß nur die an der weißen Wandung reflektierte Strahlung auf die Zelle fällt. Eine eingebaute Hilfslampe dient für Kontrollmessungen.

Kapitel III

Belichtungsmesser für photographische Zwecke

1. Einfache Belichtungsmesser

Die richtige Belichtungszeit ist die erste und wichtigste Bedingung für das Gelingen einer photographischen Aufnahme. Man hat daher den photoelektrischen Belichtungsmessern, die eine objektive Bestimmung der richtigen Belichtungszeit ermöglichen, ein ganz besonderes Interesse entgegengebracht. In wenigen Jahren haben photoelektrische Belichtungsmesser nicht nur eine Verbreitung zu Hunderttausenden gefunden, sondern schon beginnt man Belichtungsmesser in Kameras einzubauen und denkt an eine völlig automatische Regelung der Belichtungszeit.

Wie bereits S. 22 erwähnt, läßt sich jedes einfache Luxmeter für die Bestimmung der Belichtungszeit benutzen. Für die Messung richtet man die Zelle des Luxmeters auf den aufzunehmenden Gegenstand und bestimmt die Beleuchtungsstärke des zurückgeworfenen Lichtes. Hieraus läßt sich die Belichtungszeit errechnen oder auch aus einer Drehtabelle ablesen. Definieren wir die richtige Belichtungszeit als die kürzeste Belichtungszeit, die bei normalem Objektumfang noch zu richtig durchzeichneten Negativen führt, deren Schwärzung

im geraden Teil der Plattencharakteristik liegt, so entspricht eine Belichtungszeit von einer Sekunde einer Beleuchtungsstärke von etwa 50 Lux bei $^{16}/_{10}$ Din und $f/9$. Bei der Messung des vom Aufnahmeobjekt reflektierten Lichtes muß man jedoch das Seitenlicht und Oberlicht etwa durch Vorhalten der Hand von der Zelle abschirmen.

Zur Vereinfachung der Messung wurden daher besondere photoelektrische Belichtungsmesser entwickelt, die mit einer Skala ausgerüstet sind, welche unmittelbar in Belichtungszeiten geeicht ist,

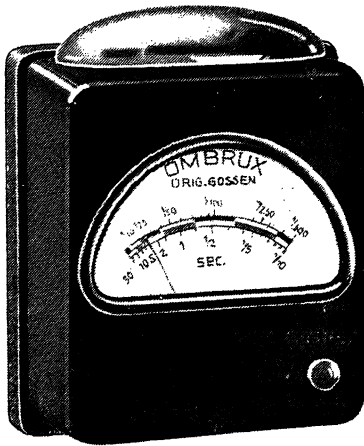



Fig. 21.
Belichtungsmesser Ombrux

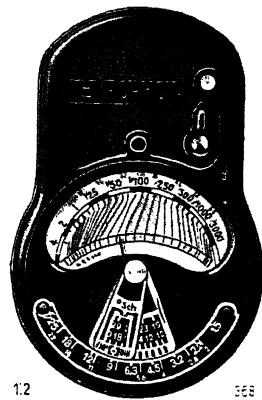



Fig. 22.
Belichtungsmesser Tempophot

und die so gebaut sind, daß der Beleuchtungswinkel der Zelle dem Bildwinkel der Kamera entspricht. In Fig. 21 ist ein derartiger Belichtungsmesser Ombrux dargestellt. Dieses Instrument besitzt eine Doppelskala für Belichtungszeiten von $^{1}/_{10}$—30 Sekunden und $^{1}/_{10}$—$^{1}/_{500}$ Sekunden bezogen auf eine Blende von $F/9$ und eine Plattenempfindlichkeit von 23° Scheiner ($^{16}/_{10}$ Din). Die Zelle befindet sich hinter einer Glaslinse in einem flachen Schacht, der durch mehrere Trennwände in kleine Kammern unterteilt ist, derart, daß der Öffnungswinkel jeder Kammer ungefähr dem Bildwinkel des Apparates entspricht. Für die Messung richtet man die Linse auf den Aufnahmegegenstand und liest am Zeigerausschlag unmittelbar die richtige Belichtungszeit ab. Zur Erzielung eines großen Meßbereiches ist eine logarithmische Skala vorgesehen. Die Bestimmung der Belichtungszeit für andere Plattenempfindlichkeiten und andere Blenden erfolgt durch Tabellen.

Um jede Umrechnung zu ersparen, hat man Belichtungsmesser konstruiert, bei denen die richtige Belichtungszeit für jede Blende und Plattenempfindlichkeit unmittelbar am Zeigerausschlag ablesbar wird. Zur Berücksichtigung der Blende können verschiedene Methoden angewandt werden. So kann man vor der Zelle eine Blende anordnen, die entsprechend eingestellt wird. Bei Einstellung kleiner Blenden wird aber der Photostrom klein und der Zeigerausschlag nicht mehr gut ablesbar. Wesentlich günstiger arbeitet der in Fig. 22 dargestellte Belichtungsmesser Tempophot, bei dem die volle Zellenoberfläche ausgenutzt wird und bei welchem die Umrechnung lediglich durch Drehskalen erfolgt, die gegen den Zeigerausschlag verstellt werden.

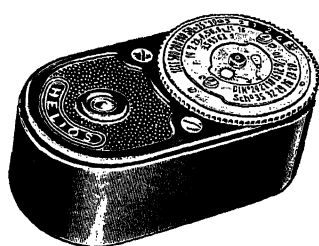



Fig. 23.
Belichtungsmesser Helios

Während bei den zuvor besprochenen Instrumenten die Belichtungszeit unmittelbar angezeigt wird, wollen wir nunmehr ein indirektes Meßprinzip beschreiben, das dem der optischen Belichtungsmesser ähnelt. Bei letzteren Instrumenten wird nämlich die Bildhelligkeit bis zu einem Schwellwert geschwächt und aus der erforderlichen Einstellung eines Graukeiles oder einer sonstigen Lichtschwächungseinrichtung die Belichtungszeit ermittelt. Man kann völlig analog die Beleuchtung auf der Zelle so weit schwächen, bis ein bestimmter Photostrom erzielt wird. Wir werden diese Ausführung bei der Eumig-Kinokamera kennenlernen. Man kann jedoch auch den Photostrom durch einen Drehwiderstand bis auf einen bestimmten Wert schwächen. Versieht man den Drehknopf des Widerstandes mit einer entsprechenden Zeitskala, so kann man hieran die Belichtungszeit ablesen. Nach diesem Prinzip arbeitet der in Fig. 23 dargestellte Helios-Belichtungsmesser, der neuerdings auch mit eingebautem Entfernungsmesser geliefert wird. Da bei diesem Gerät keine große Zeigerskala erforderlich ist, ergibt sich als besonderer Vorteil eine sehr gedrängte Bauart. Die Messung ist jedoch nicht mehr ganz so einfach, wie mit den direkt anzeigenden Instrumenten. Man muß den Belichtungsmesser an das Auge halten und gleichzeitig den Drehwiderstand bis zur Einstellung des kleinen Zeigers auf eine Strichmarke betätigen, ein Meßvorgang, für den beide Hände erforderlich sind. Zur Erweiterung des Meßbereiches sind weitere Einstellmarken vorgesehen, die eine Multiplikation des Meßwertes erfordern.

2. Eingebaute Belichtungsmesser

Die gedrängte Bauweise macht jedoch den vorstehend beschriebenen Helios-Belichtungsmesser für Einbauzwecke besonders geeignet. Daher wurde dies Instrument für die erste Kamera mit eingebautem photoelektrischen Belichtungsmesser, die Contaflex, benutzt. Wie aus Fig. 24 ersichtlich, befindet sich die Zelle unter einem Schutzdeckel über dem Sucherobjektiv, während Blende,

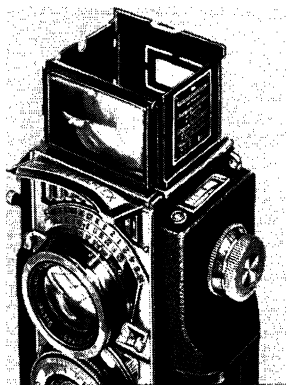



Fig. 24.
Contaflex mit eingebautem photoelektrischem Belichtungsmesser

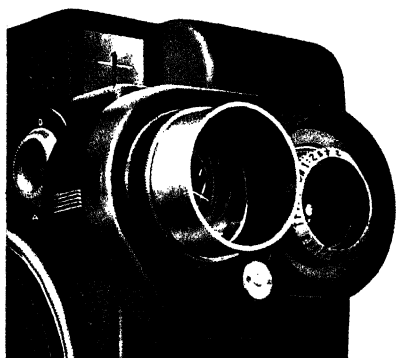



Fig. 25.
Eumig-Kino-Kamera mit eingebautem Belichtungsmesser

Empfindlichkeit und Belichtungszeit auf den darüber liegenden Skalenringen eingestellt werden. Das kleine Zeigerinstrument mit 3 Strichmarken befindet sich neben dem Lichtschacht. Für die Messung wird der mit dem Widerstand verbundene Skalenring verstellt, bis der Zeiger auf einer der Strichmarken steht. An der Zeitskala ist dann für jede Blende die zugehörige Belichtungszeit ablesbar, die mit der Kennziffer der Einstellmarke zu multiplizieren ist.

Beim Helios-Belichtungsmesser und der Contaflex erfolgt die Messung durch Einstellung des Photostromes durch einen Widerstand. Bei der neuen Kinokamera der Firma Eumig wird dagegen der Photostrom durch eine Irisblende geregelt. Wie aus Fig. 25 ersichtlich, befindet sich neben dem Kameraobjektiv ein Tubus mit eingebauter Irisblende und Zelle. Der Zeiger des Meßinstrumentes ist hinter der Kreuzmarke des Suchers sichtbar. Die Lichtschwächung

erfolgt durch Einstellung der Irisblende, die mechanisch mit der Objektivblende gekoppelt ist. Bei der Aufnahme hat man durch Regelung der Irisblende lediglich darauf zu achten, daß der Zeiger des Meßinstrumentes auf der Strichmarke des Suchers bleibt. Der eingebaute Belichtungsmesser bietet demnach besondere Vorteile, da er eine kontinuierliche Regelung der Blende während der Aufnahme ermöglicht, während der gewählte Kinogang und die Schichtempfindlichkeit vor der Aufnahme eingestellt werden.

Man begnügt sich jedoch nicht mehr mit dem halbautomatischen Arbeitsgang derartiger Kameras. Es bestehen bereits neue Patente, nach denen eine vollautomatische Einstellung der Blende erfolgt. Nach der Konstruktion von O. Rissdörfer, D.R.P. 615177, werden die Lamellen der Blenden so leicht ausgebildet, daß sie durch das Drehspulsystem betätigt werden. Nach dem D.R.P. 614221 von W. Zügel bewirkt der Photostrom nur die Einstellung eines Regelorgans, während die Bewegung der Blende durch einen eingebauten Elektromotor erfolgt. Über praktische Ausführungen dieser neuen Konstruktion ist jedoch noch nichts bekannt.

Fig. 26.
Kopiergerät mit photoelektrischem lichtungsmesser. Fabrikat: Mafi

3. Belichtungsmesser für Kopiergeräte

Ebenso wichtig wie bei der Aufnahme ist auch die Wahl der richtigen Belichtungszeit beim Kopierprozeß. Da der Belichtungsspielraum des Kopiermaterials viel kleiner als der des Negativmaterials ist, muß die Kopierzeit sogar noch viel genauer bestimmt werden. In richtiger Erkenntnis dieser Verhältnisse hat man die „sehenden“ Kopiergeräte entwickelt, die zweckmäßig mit einer photoelektrischen Meßeinrichtung ausgerüstet werden.

Bei dem Mafikometer wird, wie aus Fig. 26 ersichtlich, das Negativ auf dem Kopierapparat gemessen, so daß die Helligkeit

der Kopierlampe berücksichtigt wird. Für die Messung wird die Zelle auf eine bildwichtige Stelle des Negativs gebracht und hierfür der Photostrom mit dem an der Seite des Kopierkastens befindlichen Zeigerinstrument gemessen, das unmittelbar in Belichtungszeiten geeicht ist. Da der Meßwert jedoch nicht nur von der Bildhelligkeit, sondern auch von der Papierempfindlichkeit abhängt, ist ein veränderlicher Nebenwiderstand vorgesehen. Dieser Widerstand regelt die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes, so daß die Zeitskala auf die gewählte Papierempfindlichkeit bezogen wird und die Belichtungszeit unmittelbar ablesbar ist. Ein Nachteil des Mafikometers ist jedoch die verhältnismäßig große Fläche der Zelle, mit der mitunter nicht nur bildwichtige Stellen, sondern wesentlich hellere oder dunklere Nachbarpartien mitgemessen werden. Dieser Mißstand wird in dem neuen Seriographen (Fig.27) durch Anwendung eines Lichtpunktes und einer kleinen Zelle beseitigt. Da für die Messung der kleinen Photoströme die Empfindlichkeit der Zeigerinstrumente jedoch nicht mehr ausreicht, mußte allerdings ein wesentlich kostspieligeres Lichtzeigerinstrument gewählt werden, dessen Skala im Oberteil des Gerätes sichtbar ist. Unterschiedlich ist auch bei diesem Gerät, daß die Messung nicht auf der Kopierscheibe erfolgt, sondern auf einer daneben befindlichen Meßplatte mit einer kleinen Lochblende. Wie aus dem runden Teilbild der Fig. 27 ersichtlich, wird die Zelle für die Messung auf diese Stelle niedergedrückt, wodurch gleichzeitig die Lichtmarke des Spiegelgalvanometers eingeschaltet wird. Durch Einstellung einer Irisblende in der Zellenfassung kann die Empfindlichkeit verschiedener Papiersorten berücksichtigt werden, so daß auch bei diesem Gerät die Belichtungszeiten ablesbar werden.

Fig. 27.
Agfa-Seriograph mit eingebautem photoelektrischen Belichtungsmesser

4. Belichtungsmesser für mikrophotographische Zwecke

Die Wahl der richtigen Belichtungszeit ist auch bei mikrophotographischen, besonders aber bei kinematographischen Aufnahmen lebender Präparate wichtig, da hier oft die Möglichkeit fehlt, die richtige Belichtungszeit durch Probeaufnahmen zu ermitteln. Auch für derartige Messungen sind Photoelemente vorzüglich geeignet. Es besteht nur insofern eine Schwierigkeit, als die Beleuchtungsstärke auf der Mattscheibe der Mikrokamera sehr klein ist. Diese Schwierigkeit konnte jedoch durch Anwendung des bereits auf S. 21 beschriebenen Multiflexgalvanometers überwunden werden. Um auch kleinere bildwichtige Stellen zu erfassen, wird die Okularphotozelle angewandt, die sich in einer Spezialfassung mit Gummiring befindet. Das Instrument besitzt zwei Doppelskalen für Belichtungszeiten von $^1/_{100}$ bis 10 Sekunden, umschaltbar durch den seitlichen Zeigerknopf und einen Regelwiderstand für verschiedene Plattenempfindlichkeiten. Für die Messung wird die Plattenempfindlichkeit am Regelwiderstand eingestellt, die Zelle auf die bildwichtige Stelle aufgesetzt und die Belichtungszeit am Lichtmarkenzeiger unmittelbar abgelesen. Für Kinoaufnahmen kann die Zelle in einen seitlichen Tubus eingesetzt werden.

5. Die verschiedenen Bauarten und ihre Grenzempfindlichkeit

Trotz der sehr verschiedenen äußeren Form können wir bei allen Belichtungsmessern zwei Grundprinzipien unterscheiden: die direkt anzeigenden Geräte und die mit einem bestimmten Einstellwert arbeitenden Belichtungsmesser, die wir mit den optischen Schwellwertmessern verglichen haben. Zur Klasse der direkt anzeigenden Geräte gehört der Ombrux-Belichtungsmesser, der unmittelbar die Belichtungszeit für eine bestimmte Blende und Schichtempfindlichkeit anzeigt. Ein direkt anzeigendes Instrument mit rechenschieberartig angeordneter Drehskala ist das Tempophot. Auch das Mafikometer und der mikrophotographische Belichtungsmesser gehören zu den direkt anzeigenden Geräten.

Vertreter der zweiten Klasse sind dagegen der Helios-Belichtungsmesser, die Contaflex- und die Eumig-Kinokamera, welche bereits halbautomatisch arbeitet, insofern als die Einstellung des Belichtungsmessers mechanisch mit der Blendeneinstellung gekoppelt ist.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil der Belichtungsmesser haben wir die Bildwinkelbegrenzung kennengelernt. Die verschiedenen Ausführungen sind in Fig. 28 schematisch zusammengestellt. Die

primitivste Bauart *a* erfordert einen unhandlich langen Tubus. Eine wesentliche Verkürzung ist durch die von H. TÖNNIES eingeführte Gitterblende *b* erzielt, die auch konzentrisch ausgebildet sein kann. Vor Oberlicht kann die Zelle durch Einbau in einen Schacht mit schrägem Spiegel *c* geschützt werden. Die flachste Bauart bei größter Lichtstärke wird jedoch durch die Linsenplatte *d* von TÖNNIES erzielt. Diese Linsenplatte besteht aus wabenförmig angeordneten Linsen oder prismatischen Glaskörpern, die nur das unter bestimmtem Winkel

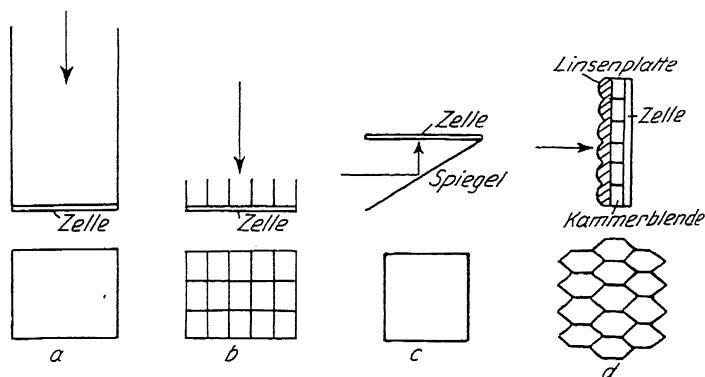



Fig. 28.

Die verschiedenen Methoden zur Bildwinkelbegrenzung. *a* Schachtblende; *b* Gitterblende; *c* Spiegelblende; *d* wabenförmige Linsenplatte mit Kammerblende

einfallende Licht durchlassen, während stark geneigt einfallende Lichtstrahlen am Glaskörper total reflektiert werden. Durch eine darunter befindliche Wabenblende erfolgt eine weitere Aperturbegrenzung.

Zwischen den verschiedenen photoelektrischen Belichtungsmessern besteht jedoch noch ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit. Von der Empfindlichkeit des Gerätes hängt es nämlich ab, welche längste Belichtungszeit, d. h. welche kleinste Beleuchtungsstärke meßbar ist. Ebenso wie der Wert eines Objektivs von seiner Lichtstärke abhängt, wird der Wert eines Belichtungsmessers durch seine Empfindlichkeit bestimmt. Die Empfindlichkeit eines Belichtungsmessers kann durch die längste noch ablesbare Belichtungszeit angegeben werden. Dieser Wert hängt aber von der Wahl der Bezugsblende und Schichtempfindlichkeit ab. Von B. LANGE (32) wurde daher der Begriff der Grenzempfindlichkeit als die in Lux gemessene Beleuchtungsstärke für einen Zeigerausschlag von 1 mm eingeführt. Zum Vergleich sind in nachstehender

Tabelle 4 die Grenzempfindlichkeiten verschiedener Belichtungsmesser angegeben.

Tabelle 4

Grenzempfindlichkeit verschiedener Belichtungsmesser

Type	Lux
Ombrux	4
Tempophot	10
Contaflex	1
Multiflex	0,03

Im Bestreben, die Grenzempfindlichkeit zu steigern, ist man daher bereits dazu übergegangen, größere Zellen anzuwenden. So läßt sich bei einer neuen Ausführung des Tempophots eine zweite Zelle zur Verstärkung des Photostromes aufsetzen. Beim Mikrobelichtungsmesser wird mit der Zelle S 50 eine Grenzempfindlichkeit von $^1/_{100}$ Lux erzielt.

Die photoelektrischen Belichtungsmesser, heute bereits das größte Anwendungsgebiet der Photoelemente, sind ein typisches Beispiel dafür, daß ein Gerät weitgehenden Eingang in die Praxis gefunden hat, obgleich wissenschaftlich betrachtet noch erhebliche Fehlerquellen vorliegen. Die Bestimmung der Belichtungszeit eines Objektes mit sehr verschiedenen Helligkeitswerten durch Messung des Gesamtlichtstromes ist falsch. Hinzu kommt auch der Unterschied in der spektralen Empfindlichkeit von Zelle und Platte. Mit diesen Gründen lehnten daher auch führende photographische Spezialfabriken anfänglich die Einführung photoelektrischer Belichtungsmesser ab. Dagegen fanden diese Belichtungsmesser bei elektrischen Spezialfirmen, denen die photographischen Bedenken weniger bekannt waren, eine unerwartet gute Aufnahme. Dem Verfasser scheint dieses Beispiel auch für andere neue Anwendungsgebiete lehrreich und besonders dann beachtenswert, wenn keine anderen Methoden vorhanden sind, die eine ebenso einfache Messung gestatten.

Kapitel IV

Photometrische Spezialapparate

Die in den beiden letzten Kapiteln beschriebenen Belichtungs- und Beleuchtungsmesser könnten auch zu den photometrischen Apparaten gerechnet werden. In diesem Kapitel wollen wir uns jedoch nur mit solchen Geräten beschäftigen, bei denen die Bestimmung der

Beleuchtungsstärke nicht das eigentliche Meßziel ist, sondern ein anderer Wert, der jedoch durch photometrische Messungen bestimmt wird, wie z. B. die Schwärzung oder die spektrale Absorption.

Wir haben bereits im vorigen Kapitel zwei wichtige photometrische Meßmethoden kennengelernt; die direkte Bestimmung des Photostromes als Maß für die Beleuchtungsstärke und die Schwächung des Photostromes auf einen bestimmten Einstellwert. Wir werden hier noch eine dritte empfindliche und genaue Nullmethode kennenlernen unter Anwendung von zwei Zellen in Differenzschaltung. Wir beginnen mit den einfachen Geräten, bei denen der Photostrom direkt gemessen wird.

1. Transparenz- und Schwärzungsmesser

Die Lichtdurchlässigkeit von Gläsern, Filtern, von Stoff, Papier und anderen festen oder flüssigen Körpern ist öfters von Bedeutung, so z. B. für die Auswahl von Stoffen gleicher Lichtdurchlässigkeit oder für eine laufende Fabrikationskontrolle. Eine immer größere Bedeutung hat auch die Schwärzung photographischer Schichten erlangt, nicht nur für die Charakterisierung der Empfindlichkeit, sondern auch für das große Gebiet der Lichttonaufzeichnung.

Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit gestaltet sich photoelektrisch ganz besonders einfach. Entspricht der Photostrom i_0 der Intensität des eingestrahlten Lichtes und ist i der Photostrom mit eingeschaltetem Prüfkörper, so ist die Lichtdurchlässigkeit (Transparenz T) $T = i/i_0$. Die hiervon abgeleiteten Werte der Absorption und Schwärzung errechnen sich aus den unten angegebenen Formeln[1]).

Für die Messung der Lichtdurchlässigkeit genügt ein ganz einfaches Gerät, der in Fig. 29 dargestellte Transparenzmesser. In dem Sockelstativ befindet sich die Zelle, und aufgesetzt ist ein Reflektor

[1]) Ist J_0 die Intensität des eingestrahlten Lichtes, J_a die des absorbierten Lichtes und J die Intensität des durchgelassenen Lichtes, so ist $\frac{J_a}{J_0} = A$ das Absorptionsvermögen und $A \cdot 100$ die prozentuale Absorption. Als Transparenz oder Durchlässigkeit bezeichnet man $\frac{J}{J_0} = T$. Transparenz und Absorption stehen in folgender Beziehung: $T = 1 - A$ und $T\% = 100 - A\%$. Die Schwärzung S ist definiert als $S = \lg \frac{J_0}{J}$; sie steht in folgender Beziehung zur Transparenz und Absorption: $S = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{1}{1 - A}$.

mit Taschenlampenbirne, der den Prüfkörper gleichmäßig durchleuchtet. Der Aufbau ist so getroffen, daß Zelle und Lampe vertauschbar sind, so daß die zu messende Stelle vorher visuell beobachtbar wird. Aus den Zeigerausschlägen des Mikroamperemeters mit und ohne Prüfling ergibt sich die Transparenz. Stellt man den Zeigerausschlag des Instrumentes durch einen eingebauten Regelwiderstand für das leere Gerät auf 100, so entspricht der Zeigerausschlag unmittelbar der Lichtdurchlässigkeit.

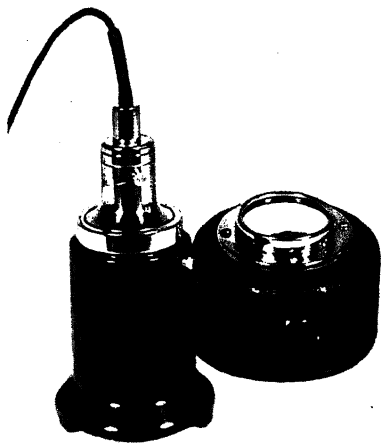



Fig. 29.
Transparenzmesser. Nach B. Lange

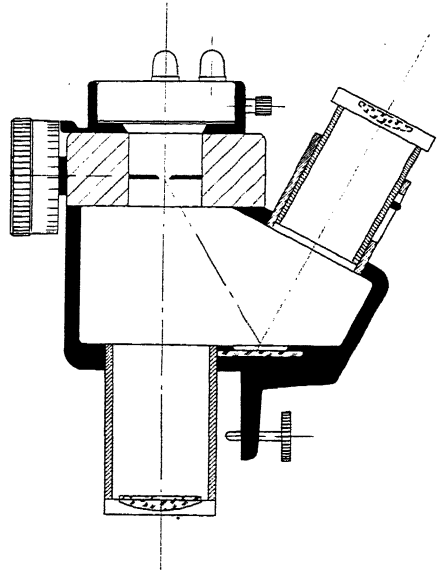
Handelt es sich jedoch um die Messung der Schwärzung sehr schmaler Streifen von Spektrallinien oder Lichttonaufzeichnungen, so genügt der vorstehend beschriebene einfache Transparenzmesser nicht mehr, da keine feinen Spalte einstellbar sind, und auch die Verschiebung der Platte von Hand nicht genau durchführbar ist. Hierfür kommen die nunmehr zu beschreibenden Mikrophotometer in Anwendung.

2. Mikrophotometer

Die Ausmessung eines Linienspektrums mit einem visuellen Photometer, z. B. dem Hartmannschen Mikrophotometer, ist nicht nur sehr zeitraubend, sondern ermüdet auch sehr die Augen. Man war daher bestrebt, objektive Instrumente zu entwickeln. Von diesen Geräten sei nur das thermoelektrische Gerät von Moll und das selbstregistrierende Mikrophotometer von Zeiss erwähnt, das mit Alkalizelle und Elektrometer arbeitet. Ganz wesentliche Vereinfachungen ergeben sich bei Anwendung von Photoelementen. Im Prinzip ist es nur erforderlich, das zu messende Spektrum an einem erleuchteten Spalt vorbeizubewegen und den sich ändernden Lichtfluß hinter dem Spalt mit einem Photoelement zu messen. Eine derartige einfache Einrichtung mit Plattentisch und mechanischem Spalt auf einer optischen Bank wurde von B. Lange (33) beschrieben. An Stelle des mechanischen Spaltes kann auch ein optisches Spaltbild benutzt werden und an Stelle der Ausblendung aus dem Meßobjekt kann der Spalt in das vergrößerte Bild des Meßobjektes verlegt werden.

Eine derartige Anordnung besitzt das Mikrophotometer von Fr. Goos und P. Koch (34), das jedoch mit Alkali-Photozellen arbeitet. Ein vereinfachter Aufbau auf einer optischen Bank mit Selen-Photoelementen wurde von H. v. Oehmke (35) beschrieben und von Zeiss als Spektrallinienphotometer gebaut. Derartige Aufbauten lassen sich jedoch durch Anwendung eines gewöhnlichen Mikroskopstativs mit Kreuztisch sehr vereinfachen. So kann man, wie G. Lehner (36) zeigte, an Stelle der Beleuchtungseinrichtung des Mikroskops eine einfache Spaltoptik anwenden, die ein optisches Spaltbild auf der Spektralaufnahme erzeugt.

Fig. 30. Spaltokular

Noch einfacher gestalten sich derartige Messungen unter Anwendung eines Spaltokulars. Das Spaltokular kann mit jeder lichtstarken Beleuchtungseinrichtung benutzt werden. Vorteilhaft ist die Anwendung eines besonderen Beleuchtungsapparates mit eingebautem Lämpchen, der an Stelle des Mikroskopkondensors eingesetzt wird. Fig. 30 zeigt ein derartiges Spaltokular. Das Spaltokular besitzt einen über eine Mikrometerschraube einstellbaren Spalt, dessen Höhe durch einen Schieber von 0—12 mm begrenzbar ist. Über dem Spalt befindet sich die Okularzelle, während durch die untere Linse eine Abbildung des Spektrums auf den weißen Spaltbacken erfolgt. Dieses Spektrum kann durch die Augenlinse des seitlichen Tubus über einen Spiegel betrachtet und scharf gestellt werden. Dann wird mit der Mikrometerschraube die Spaltbreite eingestellt. Für die Messung des Photostromes ist das Multiflexgalvanometer (Fig. 14) besonders geeignet. Stellt man für eine klare Plattenstelle den Lichtzeiger auf den Skalenendwert ein, so sind Durchlässigkeit und Schwärzung unmittelbar ablesbar.

Derartige mikrophotometrische Messungen sind selbstverständlich

nicht nur auf Platten oder Filme beschränkt, sondern lassen sich auch an allen mikroskopischen Präparaten ausführen. Bei farbigen Präparaten kann die spektrale Absorption unter Anwendung eines Monochromators oder spektralreiner Filter gemessen werden. Ein derartiges Gerät kann auch für die Bestimmung der Absorption kleiner Flüssigkeitsmengen in Mikroküvetten benutzt werden.

Handelt es sich um die Bestimmung dichter und feiner Linien, so genügen die mikroskopischen Geräte nicht mehr allen Anforderungen. Die Verschiebung des Meßobjektes mit dem Kreuztisch ist nicht mehr genau genug. Weitaus präziser arbeitet das Mikrophotometer nach B. LANGE (37).

Fig. 31.
Photoelektrisches Mikrophotometer. Nach B. LANGE

Die äußere Form des Mikrophotometers ist aus Fig. 31 ersichtlich, während die optische und mechanische Einrichtung an Hand des in Fig. 32 wiedergegebenen Schnittes beschrieben wird. Die Glühlampe *G* ist durchdie Schrauben *z* zentrierbar und durch die Führungs stange *f* in Richtung der optischen Achse verstellbar. Durch den Kondensor *C* wird der Spalt *Sp* gleichmäßig erleuchtet und die Wendel der Lampe in der Hauptebene des Objektivs *o* abgebildet, so daß ihr Bild die ganze Objektivöffnung ausfüllt, wodurch das Maximum an Helligkeit erreicht wird. Das Objektiv bildet den Spalt verkleinert in der Ebene des Plattentisches ab, der mit einer Mikrometerschraube *M* bewegt wird. Die Einstellung dieser fünfgängigen Schraube mit einer Steigung von 5 mm ist an einer 500teiligen Trommel ablesbar, so daß ein Intervall einer Tischbewegung von 0,01 mm entspricht. Durch die besonders präzise Ausführung und Lagerung der Spindel beträgt die Einstellgenauigkeit etwa 0,001 mm. Auf dem Plattentisch befindet sich das mit Tischfedern *t* gehaltene Meßobjekt *P*, dessen Orientierung durch ein verschiebbares Anlegelineal erfolgt. Hinter der Platte befindet sich in der Hülse *h* das

Photoelement Z, das für die Betrachtung des Meßobjektes durch eine Lupe austauschbar ist. Besonders sorgfältig ist der Spalt durchbildet, dessen Breite an einem großen Teilkreis von 0,1—20 mm einstellbar ist. Die bei 10facher Verkleinerung einstellbaren optischen Spaltbreiten

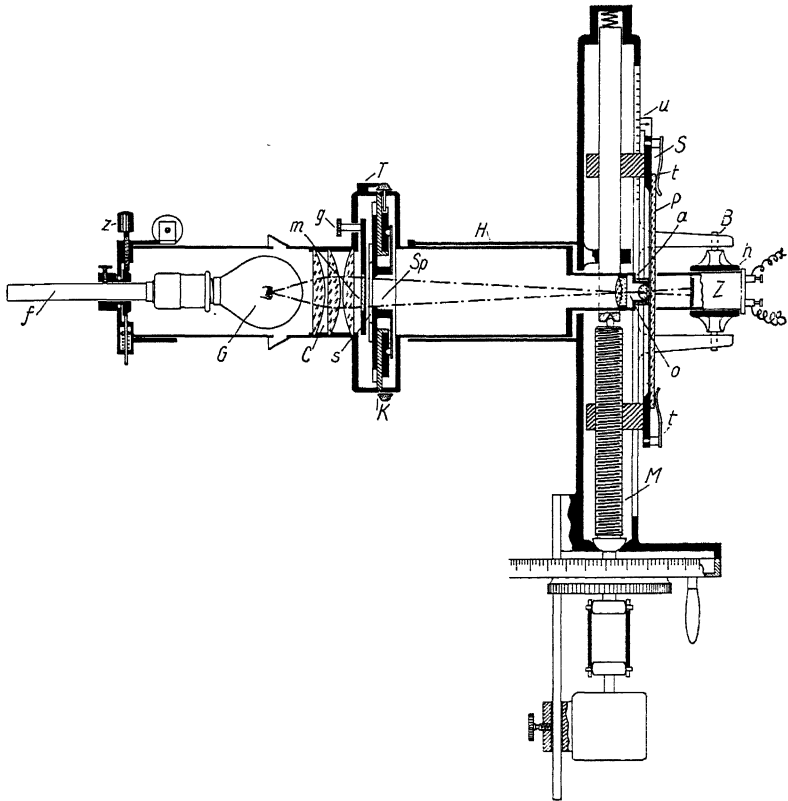



Fig. 32.
Schnitt durch das Mikrophotometer. Nach B. LANGE

sind $^1/_{100}$—2 mm, so daß auch über größere Schwärzungsbereiche integriert werden kann, was besonders bei der Vermessung von Röntgenfilmen [W. BÜSSEM und B. LANGE (38)] wichtig ist. Auf das Objektiv o kann eine mattierte Opalglasplatte aufgesteckt werden, so daß auch Schwärzungen im diffusen Licht meßbar werden. An Stelle der Opalglasplatte kann auch eine kleine Lochblende aufgesteckt werden, welche die Apertur auf etwa 1° begrenzt. Die Schwärzung ist von der Apertur des Strahlenbüschels abhängig. Sie ist für diffuses Licht

kleiner als bei paralleler Beleuchtung. Der Quotient dieser beiden Werte, der sog. Callierfaktor, steht nach neueren Arbeiten von J. EGGERT und A. KÜSTER (39) in fester Beziehung zur Korngröße, so daß hieraus der Korndurchmesser und die mittlere Kornzahl pro cm² errechenbar sind.

Um die Anwendbarkeit des Mikrophotometers noch vielseitiger zu gestalten, läßt sich eine Opalglasplatte mit Strichmarke in den

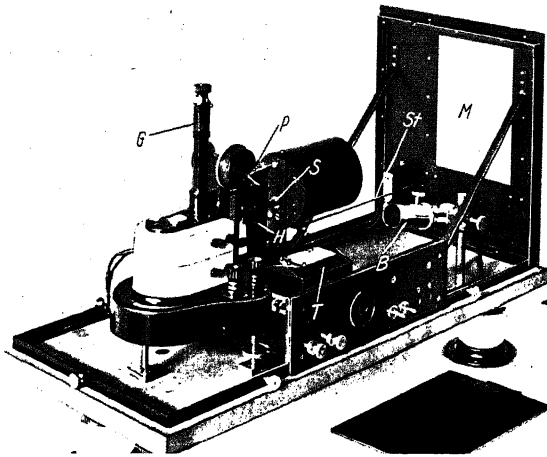



Fig. 33.
Synchronschreiber. Nach B. LANGE

Spalt klappen und an Stelle der Zelle eine Lupe einsetzen, so daß der Apparat als Meßtisch für die Ausmessung von Linienabständen benutzbar wird. Für unscharf verbreiterte Linien läßt sich der genaue Abstand ihres optischen Schwerpunktes aus dem Schwärzungsverlauf bestimmen.

Die punktweise Auswertung sehr feiner Linienspektren ist jedoch zeitraubend, und es besteht die Gefahr, daß durch Wahl eines zu großen Meßabstandes Feinheiten verloren gehen. In solchen Fällen ist daher die Anwendung der in Fig. 33 dargestellten Registriereinrichtung des Synchronschreibers angebracht. Das Neuartige dieses Gerätes ist, daß die Aufzeichnung der Schwärzung in einem völlig getrennten Apparat erfolgt, so daß jedes Photometer nachträglich durch die Registriereinrichtung ergänzt werden kann und der Synchronschreiber auch für die Registrierung anderer Meßgrößen verwendbar ist. Als wesentliches Prinzip ist der synchrone Lauf von

Meß- und Registriereinrichtungen hervorzuheben. Das geschieht durch zwei vom gleichen Wechselstromnetz betriebene Synchronmotore, von denen der eine die Spindel des Photometers und der andere die zeitliche Ablenkung eines Lichtstrahles über ein Spiegelsystem betätigt, so daß die Aufzeichnung auf einer feststehenden Platte erfolgt, wodurch die höchste Genauigkeit erzielt wird. Im Synchronschreiber (Fig. 33) befindet sich ein schnellschwingendes Spannband-Spiegelgalvanometer und davor ein Spiegel, der über einen Hebel mit Tangentialschraube von einem Synchronmotor gedreht wird. Die Lochblende eines eingebauten Scheinwerfers wird über den Galvanometerspiegel und ein Spiegelsystem punktförmig auf der Platte abgebildet. Für die Messung wird durch den neuen Synchronmotor die Platte im Mikrophotometer langsam am Lichtspalt vorbeigeführt, während der Lichtstrahl im Synchronschreiber durch den zweiten Synchronmotor vollkommen gleichmäßig von oben nach unten über die Registrierplatte geführt wird. Die hierzu senkrechte Koordinate ist durch den Galvanometerausschlag gegeben. Durch Änderung der Motorgeschwindigkeit lassen sich bei der Registrierung verschiedene Übersetzungsverhältnisse von 2:1 bis 1:240 einstellen, so daß auch sehr dichte Linienfolgen, wie z. B. bei Lichttonaufzeichnungen hoher Frequenzen, sehr genau wiedergegeben werden.

Das Mikrophotometer wird in zwei Größen für Meßweiten von 12 und 25 cm hergestellt.

Zur Charakterisierung der erzielten Meßgenauigkeit sei angeführt, daß die Registrierkurve eines Maßstabes alle feinen Unregelmäßigkeiten wiedergibt und daß bei einer Wiederholung der Registrierung eine genaue Deckung beider Kurven erreicht wird.

3. Spektralphotometer

Die vorstehend beschriebenen Geräte eignen sich nur für die Ausmessung einfarbiger, insbesondere neutralgrauer Substanzen. Oft interessiert jedoch der spektrale Absorptionsverlauf. Für derartige Untersuchungen benutzt man Spektrographen mit photographischer Einrichtung. Die quantitative Auswertung derartiger Aufnahmen kann mit den vorstehend beschriebenen Mikrophotometern erfolgen. Ohne Umweg über die photographische Aufnahme kann man jedoch mit Photoelement und Monochromator unmittelbar die spektrale Absorption bestimmen. B. Lange (40) beschreibt ein einfaches Gerät mit Monochromator, Okularphotozelle und Lichtquelle auf einer optischen Bank. In Fig. 34 ist P die Okularzelle, M ein gerad-

sichtiger Monochromator, O_2 und O_1 zwei Linsen zur Erzielung eines telezentrischen Strahlenganges, in welchem sich das Meßobjekt befindet, und L die Niedervoltlampe, deren punktförmiger Leuchtfaden über die beiden Objektive auf dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wird. Für die Messung wird der Photostrom in den einzelnen Spektralbereichen mit und ohne Prüfkörper bestimmt und die Absorption aus den zugehörigen Galvanometerausschlägen errechnet.

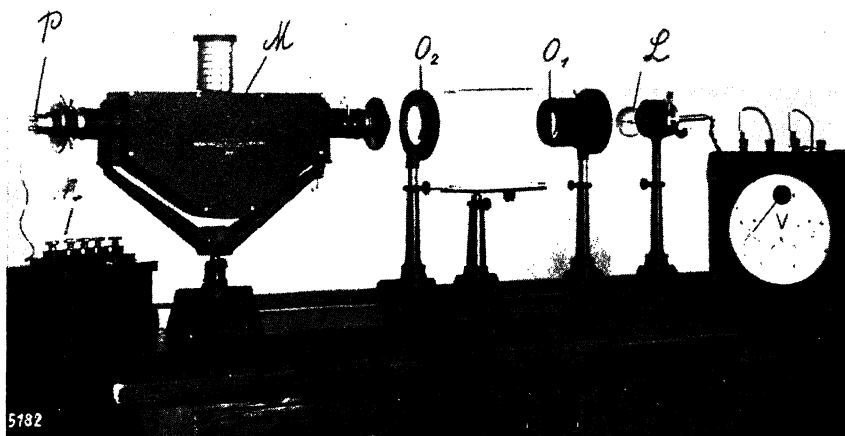



Fig. 34.
Monochromator mit Okularphotozelle und Beleuchtungseinrichtung für die Bestimmung der spektralen Absorption. Nach B. LANGE

Mit der vorstehend beschriebenen Anordnung konnte B. LANGE (40) die geringe Lichtabsorption optischer Gläser im sichtbaren Spektralbereich bestimmen.

Eine Voraussetzung für die Genauigkeit spektralphotometrischer Messungen ist, daß der Photostrom linear mit der Beleuchtungsstärke wächst. Wie wir gesehen haben, ergeben sich für Beleuchtungsstärken über 1000 Lux merkliche Abweichungen vom linearen Verlauf, die auch theoretisch erklärbar sind. Für kleine Beleuchtungsstärken bestehen jedoch keinerlei Gründe für ähnliche Abweichungen. Trotzdem berichten H. C. HAMAKER und F. W. BEETZHOLD (41) über derartige Abweichungen und zeitliche Änderungen des Photostromes. Genauere Untersuchungen von H. PFEILSCHIFFTER und B. LANGE haben diese Abweichungen nicht bestätigt; auch nicht Registriermessungen mit

dem Synchronschreiber. Die von HAMAKER gefundenen Abweichungen deuten auf störende Thermokräfte hin, ebenso die Angabe, daß die Zellen im ultraroten Strahlungsbereich bei 10 mμ empfindlich waren.

Hohe spektrale Reinheit und große Meßgenauigkeit erzielte B. LANGE (40) mit einem Doppelmonochromator nach MÜLLER-BECHSTEIN mit eingebauter Lichtquelle und Zelle (Fig. 35). Das zu messende Präparat befindet sich auf einer Schiebeeinrichtung, so daß die beiden Messungen mit und ohne Präparat unmittelbar nacheinander ausführbar sind. Mit diesem Gerät konnte B. LANGE (40) noch die feinen Absorptionslinien eines Neodymglases messen und die Temperaturabhängigkeit der Absorption eines Cerglases

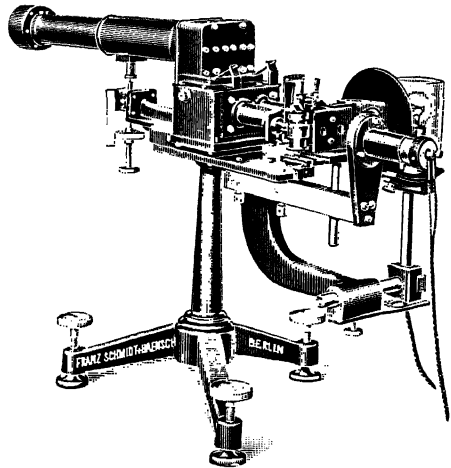



Fig. 35.
Lichtelektrisches Spektralphotometer mit Doppelmonochromator, eingebauter Zelle und Beleuchtungseinrichtung. Nach B. LANGE

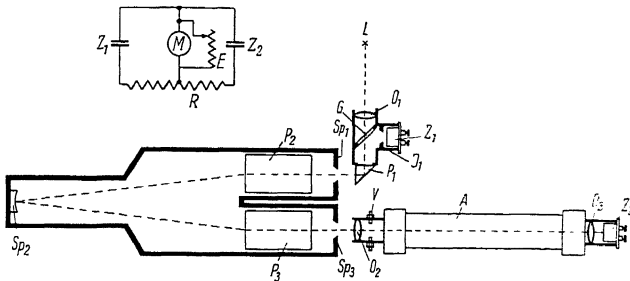



Fig. 36.
Aufbau und Schaltung des lichtelektrischen Spektralphotometers mit Doppelmonochromator und zwei Photoelementen in Differenzschaltung. Nach B. LANGE

bestimmen. C. SCHUSTERIUS und B. LANGE (42) haben die Absorptionsbanden von Kaliumpermanganat bestimmt und auch die Absorption von reinem Wasser im sichtbaren Spektralgebiet gemessen und die Unterschiede von gewöhnlichem und destilliertem Wasser nachgewiesen. Die höchste Meßgenauigkeit erzielt man mit einer von B. LANGE (43) beschriebenen Differenzschaltung zweier Zellen, deren schematischer Auf-

bau aus Fig. 36 ersichtlich ist. Hierin ist L die Lichtquelle, O_1 ein Objektiv, das die Lichtquelle auf dem Eintrittsspalt Sp_1 des Monochromators abbildet, G ein Glasplättchen, das einen Teil des Lichtes auf die Zelle Z ablenkt, J_1 eine Irisblende zur Regelung des auf die Zelle fallenden Lichtstromes, P_1 ein Prisma, das die Strahlung auf den Eintrittsspalt des Monochromators lenkt, P_2 ein Prisma für die Vorzerlegung, Sp_2 ein als Spalt wirkender Spiegel, P_3 das Prisma für die zweite Zerlegung und Sp_3 der Austrittsspalt. Die monochromatische Strahlung gelangt über die beiden Objektive O_2 und O_3 und den Verschluß V zur Meßzelle Z_2, so daß sich das Absorptionsgefäß A mit einer Länge bis zu 500 mm in dem telezentrischen Strahlengang beider Objektive befindet. Im Schaltschema sind Z_1 und Z_2 die beiden in Differenzschaltung befindlichen Zellen, R ein Regelwiderstand und M das Spiegelgalvanometer mit dem Empfindlichkeitsregler E. Durch Veränderung des Abgriffes am Widerstand R kann der Diagonalzweig der Brückenschaltung so abgeglichen werden, daß das Meßinstrument stromlos wird. Für die Messung wird zuerst das Brückengleichgewicht eingestellt und hierauf bei verdunkelter Meßzelle unter Herabsetzung der Galvanometerempfindlichkeit der Ausschlag s_0, der zur Erhöhung der Meßgenauigkeit möglichst groß sein soll, bestimmt. Ist s_0 der Ausschlag ohne Absorption und s der Ausschlag mit zwischengeschalteter Absorption, so ergibt sich für die Extinktion: $E = \ln \frac{J_0}{J} = \ln \frac{s_0}{s_0 - s}$. Wird vorausgesetzt, daß die Absorption klein ist, d. h. s klein gegen s_0 wird, so ergibt sich unter Anwendung der Formel für die Rechnung mit kleinen Größen: $E = \frac{s}{s_0}$. Der Meßfehler f bei der Bestimmung von s und s_0 hat folgenden Einfluß auf den Prozentualfehler F der Extinktion:

$$F = 100 f \left(\frac{\delta \frac{s}{s_0}}{\delta s} + \frac{\delta \frac{s}{s_0}}{\delta s_0} \right) : \frac{s}{s_0} = 100 f \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s_0} \right),$$

d. h. der Fehler sinkt stetig mit wachsendem s und s_0. Ist f gleich 0,5 Skt. und sind die Galvanometerausschläge s und s_0 etwa 300, so beträgt der prozentuale Fehler etwa nur $^1/_3\%$. Nehmen wir weiterhin an, daß bei der Bestimmung von s_0 die Galvanometerempfindlichkeit auf den hundertsten Teil herabgesetzt war, so daß die Absorption nur 1% betrug, so folgt daraus, daß selbst eine derart geringe Absorption noch mit einer Genauigkeit von $^1/_3\%$ bestimmbar ist.

Nicht immer stehen jedoch für spektralphotometrische Messungen größere Präparate zur Verfügung. Besonders bei mineralogischen Untersuchungen sind Messungen an sehr kleinen Partien eines Dünnschliffes erforderlich. Eine Apparatur für derartige Messungen haben W. EITEL und B. LANGE (44) beschrieben. Unter Anwendung des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Spaltokulars (Fig. 30) läßt sich die Meßanordnung vereinfachen. Wird die zu messende Stelle in der Bildebene des Okulars ausgeblendet, so erübrigt sich die optische Einrichtung zur Erzeugung eines Spaltbildes im Präparat.

4. Kolorimeter

Kolorimetrische Messungen haben eine immer größere Bedeutung für die schnelle Konzentrationsbestimmung gefärbter oder getrübter Substanzen erlangt, nicht nur für den Chemiker, sondern auch für das Arbeitsgebiet des Mediziners, Bakteriologen und Milchwirtschaftlers, sowie für Brauereien und Zuckerfabriken. Besonders durch Einführung der objektiven photoelektrischen Geräte konnten auf diesen Gebieten beachtliche Fortschritte erzielt werden, so daß langwierige gravimetrische Bestimmungen durch kolorimetrische Messungen in wenigen Sekunden durchführbar werden. Unter Anwendung von Durchflußkolorimetern ist bereits eine völlig automatische Betriebsüberwachung und Regelung möglich.

Fig. 37.
Einzelliges Kolorimeter. Nach F. HELLIGE

Ebenso einfach wie Transparenz- und Schwärzungsmessungen (vgl. S. 37) gestalten sich auch kolorimetrische Messungen. Es genügt hierfür eine Lichtquelle und eine Zelle mit dazwischen befindlichem Absorptionsgefäß. Man kann daher den Transparenzmesser nach Fig. 29 als einfaches Kolorimeter benutzen. Nach diesem Prinzip arbeitet auch das in Fig. 37 dargestellte Photozellenkolorimeter von F. HELLIGE. Die zu messende Lösung befindet sich in einer Glasküvette zwischen Lampe und Zelle, während der Photostrom mit dem ein-

gebauten Zeigerinstrument gemessen wird. Für die Messung benötigt man außerdem eine zweite Küvette, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist. Hiermit stellt man den Photostrom auf einen bestimmten Wert ein, wechselt die Küvette und liest den Ausschlag ab, aus dem sich die Absorption errechnet. Zur Vereinfachung des Küvettenwechsels wurde von TH. W. SCHMIDT und H. HIRSCHMÜLLER (45) ein analog arbeitendes einzelliges Kolorimeter mit einer Dreheinrichtung für den Küvettenwechsel beschrieben. Während das HELLIGE-Kolorimeter mit einer gewöhnlichen Glühlampe arbeitet, ist das Instrument von SCHMIDT und HIRSCHMÜLLER nur für Leuchtröhren verwendbar. Die Anwendung von Natriumlampen erwies sich nämlich bereits früher bei dem DUBOSCQ-Kolorimeter von HELLIGE als sehr zweckmäßig, da hierdurch definierte Absolutwerte meßbar sind. Durch die hohe Apertur der Beleuchtung und die dichte Anordnung der Lampe vor der Küvette ergibt sich beim Kolorimeter von SCHMIDT und HIRSCHMÜLLER jedoch ein erheblicher Unterschied zwischen Schichtdicke und Lichtweg in der Küvette, der vom Brechungsvermögen des Lösungsmittels, der Wellenlänge des Lichtes und der wirksamen Leuchtfläche der Natriumlampe abhängt, so daß die gemessenen Werte Abweichungen bis zu 80% vom Absolutwert der Absorption aufweisen.

Die einzelligen Kolorimeter weisen aber noch zwei weitere Nachteile auf, nämlich die Abhängigkeit der Nullpunktstellungen von Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle und außerdem die geringe Empfindlichkeit für kleine Absorption. Wird z. B. der Zeigerausschlag für das reine Lösungsmittel auf 100 Skt. eingestellt, so ändert sich derselbe bei einer Absorption von 5% nur um 5 Skt. Ist die Einstellgenauigkeit des Meßinstrumentes $^1/_2$ Skt., und ist die Helligkeit der Lampe völlig konstant, was nur schwierig zu erreichen ist, so ergibt sich bereits hierfür eine Meßgenauigkeit von nur etwa 10%. Für kleinere Absorptionen, die aber gerade bei kolorimetrischen Messungen interessieren, wird der Fehler so groß, daß überhaupt keine brauchbaren Messungen erzielt werden. Diese beiden schwerwiegenden Mißstände der Unempfindlichkeit und der Inkonstanz des Nullpunktes werden bei dem nunmehr zu beschreibenden Universalkolorimeter nach B. LANGE (46) mit zwei Zellen in Differenzschaltung vermieden. Diese Schaltung, bei welcher die ungleichnamigen Zellenpole verbunden sind, zeichnet sich, wie L. A. WOOD (47) nachgewiesen hat, durch eine lineare Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtabsorption aus. Außerdem ist der Temperatureinfluß und die

Ermüdung der Zellen viel kleiner als beim Zusammenschalten gleichnamiger Zellenpole, wie sie bei Alkalizellen und Kompensationsschaltungen üblich ist.

Das Kolorimeter ist sowohl für gewöhnliche Glühlampen als auch für monochromatische Messungen mit Leuchtröhren eingerichtet. Die

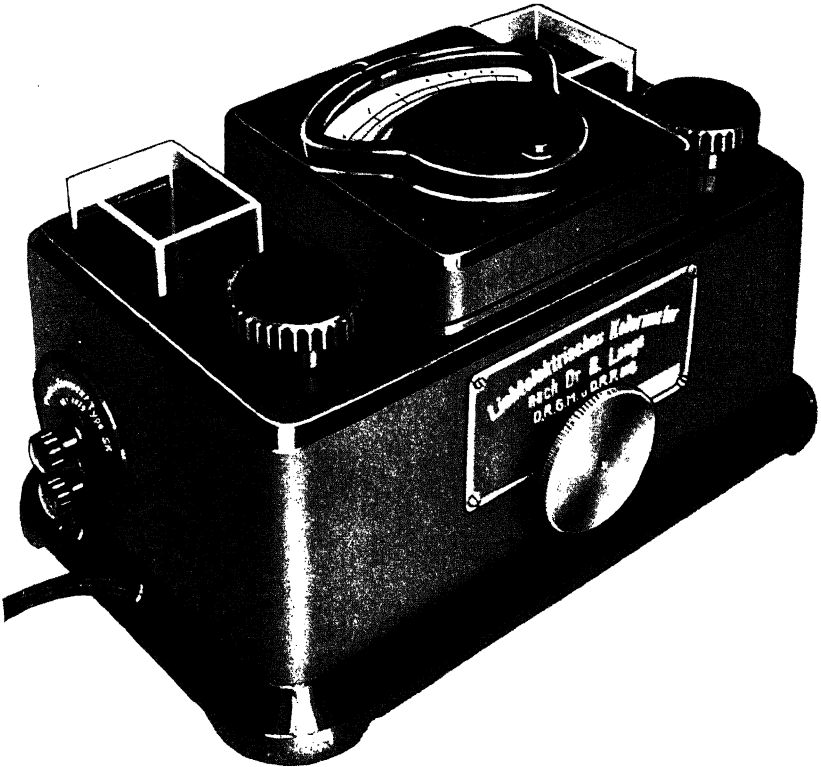



Fig. 38.
Photoelektrisches Universalkolorimeter. Nach B. Lange

äußere Form des Kolorimeters geht aus Fig. 38 hervor, während die Schaltung und der schematische Aufbau aus Fig. 39 ersichtlich sind. Hierin ist *1* die Glühlampe, *2* und *3* Küvetten, *4* und *5* die beiden Photozellen, *6* und *7* sind Farbfilter, die sich in Führungsschienen zwischen Lampe und Optik befinden. Durch die Verschlußklappe *8* mit dem Drehknopf *9* kann die rechte Zelle vollkommen verdunkelt werden, während durch die Irisblende *13* eine teilweise Abschirmung des Lichtes möglich ist. Die Lampe *1* befindet sich im Brennpunkt der beiden Linsen *14* und *15*, so daß die Küvetten annähernd parallel

durchstrahlt werden. Durch Drehen der Lampe läßt sich die Beleuchtungsstärke beider Zellen so abgleichen, daß der Zeiger des Meßinstrumentes auf Null steht und zwar unabhängig von der Helligkeit der Lampe. Zur Erzielung einer definierten Empfindlichkeit kann die eine Zelle mit der Klappe *8* völlig verdunkelt werden. Stellt man hierfür durch Betätigung der Regelwiderstände den Zeigerausschlag auf 100, so entspricht dieser Ausschlag 100$^0/_0$ Absorption und 1 Skt. 1$^0/_0$ Absorption; ein Wert, der unabhängig von der Empfindlichkeit der Zellen und der Helligkeit der Lampe stets genau einstellbar ist. Von dieser Stellung ausgehend kann man weiterhin durch Zuziehen der Irisblende *13* die auf die Zelle fallende Strahlung um einen bestimmten Betrag verringern. Verringert man beispielsweise die auffallende Strahlung mit der Irisblende um 10$^0/_0$ und stellt hierfür den Zeigerausschlag auf 100, so entspricht 1 Skt. einer Absorption von 0,1$^0/_0$, so daß auch ganz geringe Färbungen oder Trübungen, die mit dem Auge kaum sichtbar sind, meßbar werden. Durch Lichtschutzkappen können der Lampenschacht und die Küvetten vor störendem Nebenlicht geschützt werden, so daß die Messungen auch im hell erleuchteten Zimmer durchführbar werden. Als Lichtquelle dient eine 15 Watt-Lampe. Durch eine Reduzierfassung sind auch Niedervoltlampen für 4—6 Volt anwendbar, so daß das Gerät auch bei Messungen im Freien ohne Netzanschluß verwendbar ist. Für viele Messungen reicht bereits eine kleine 4 Volt/4 Watt-Lampe aus. Schraubt man die Lampe aus dem Kolorimeter heraus, so läßt sich durch ein Vorsatzgerät das Kolorimeter mit Natriumlampe oder anderen Leuchtröhren betreiben. An Stelle der großen Küvette sind auch Mikroküvetten in Spezialhaltern für Flüssigkeitsmengen von 0,2—30 cm^3 verwendbar und durch einen besonderen Einsatz Reagenzgläser, die für Reihenuntersuchungen sehr geeignet sind.

Fig. 39.
Schematischer Aufbau des zweizelligen Universalkolorimeters nach B. Lange

Für die Messung fester Körper dient der in Fig. 40 im Schnitt

dargestellte Reflektoreinsatz, und zwar mit Küvette für pulverförmige Körper und mit Glaskörper für feste Körper, Papier oder Stoff. In Fig. 40 ist *1* die Lampe, deren Leuchtfaden sich im Brennpunkt der Linse *2* befindet. Die parallele Strahlung wird über den Spiegel *3* auf den Boden *4* der Küvette geworfen und je nach Farbe und Weißgehalt des in der Küvette befindlichen Pulvers über den Spiegel *5* auf die Zellen *6* reflektiert. Um feinere Farbunterschiede zu erfassen, arbeitet man zweckmäßig nach einer Vergleichsmethode, so daß sich vor der zweiten Zelle des Kolorimeters ein gleicher Einsatz mit einer Standardprobe befindet. Ist die Farbe beider Proben gleich, so ist auch der Photostrom beider Zellen gleich und der Zeiger des Meßinstrumentes steht auf Null. Für die Messung fester Körper wird in den Reflektor ein Glaskörper eingesetzt, auf den die zu messenden Stoffe aufgelegt werden.

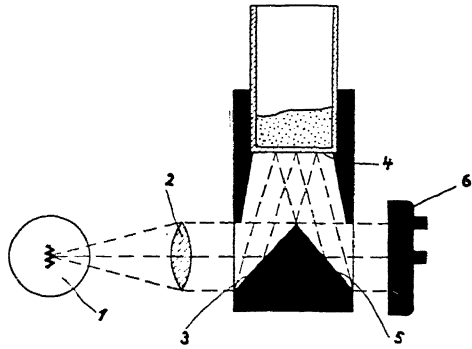



Fig. 40.
Reflektoreinsatz für die Messung fester und pulverförmiger Körper. Nach B. L

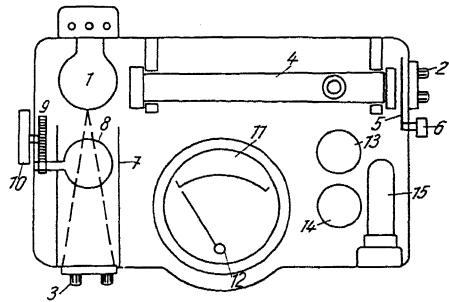



Fig. 41.
Schematischer Aufbau des großen Kolorimeters für Röhrenküvetten. Nach B. Lange
1 Glühlampe; *2* Meßzelle; *3* Kompensationszelle; *4* Röhrenküvette; *5* Verdunkelungsklappe; *6* Drehknopf; *7* verspiegeltes Rohr; *8* Drosselklappe; *9* Zahntrieb; *10* Einstellknopf; *11* Mikroamperemeter; *12* Nullpunktskorrektor; *13/14* Drehwiderstände; *15* Eisenwiderstand

Obgleich mit dem vorstehend beschriebenen Kolorimeter bereits Absorptionen von 1% genau meßbar sind, ist in besonderen Fällen eine noch höhere Empfindlichkeit erwünscht, z. B. bei Wasseruntersuchungen für die quantitative Bestimmung kaum merklicher Trübungen oder geringer Eisenmengen. Für derartige Messungen wurde ein nach demselben Prinzip arbeitendes Kolorimeter mit einer Röhrenküvette von 30 cm Länge und 10facher Empfindlichkeit ent-

wickelt. Der schematische Aufbau dieses Gerätes ist aus Fig. 41 ersichtlich. Zur Herabsetzung der Baulänge sind die beiden Zellen rechtwinklig angeordnet. Zwischen Lampe und Meßzelle befindet sich auf Haltern die Röhrenküvette *4* und die Verdunkelungsklappe *5* mit dem Drehknopf *6*. Die Beleuchtung der Kompensationszelle *3* erfolgt über ein innen verspiegeltes Rohr *7* und ist durch die Drosselklappe *8* regelbar, deren Einstellung über den Zahntrieb *9* durch den Einstellknopf *10* erfolgt. Das eingebaute Mikroamperemeter *11* mit dem Nullpunktkorrektor *12* dient für die Messung des Photozellenstromes und die beiden Drehwiderstände *13* und *14* für dessen Regelung. Ein eingebauter Eisenwiderstand *15* hält die Lampenspannung konstant. Die Einstellung und Arbeitsweise ist ähnlich wie beim kleinen Kolorimeter so, daß die Absorption unmittelbar am Zeigerausschlag ablesbar ist. An Stelle der Röhrenküvetten sind für laufende Kontrollmessungen eine Durchflußküvette und ein Zeigerinstrument mit verstellbaren Signalkontakten vorgesehen. Wird eine bestimmte Absorption oder Trübung überschritten, so werden hierdurch Signalgeräte betätigt. Eine komplette Anlage mit Durchflußküvette, Hupe und Signallampe ist in Fig. 42 dargestellt. Für viele Zwecke, z. B. die laufende Filterkontrolle in Wasserwerken, kann ein schreibendes Registrierinstrument parallel geschaltet werden.

Bisher wurde nur die direkt anzeigende Ausschlagsmethode beschrieben. Mit den zweizelligen Kolorimetern kann man jedoch auch nach einer Nullmethode arbeiten derart, daß die Beleuchtungsstärke auf der Vergleichszelle so weit geschwächt wird, bis beide Zellen den gleichen Photostrom geben, der Zeiger des Meßinstrumentes also auf Null steht. Die Lichtschwächung kann z. B. durch Zusatz einer Vergleichslösung bekannten Gehaltes zu der zweiten Küvette erfolgen oder aber durch Verringerung des Lichtflusses durch eine Meßblende oder auch durch eine meßbare Verschiebung der Lampe. Messungen nach der letzten Methode mit gleicher Zellenschaltung wurden von G. A. Shook und B. J. Scrivener (48) durchgeführt. Hierbei ergab sich aber der Mißstand, daß die Zellenkompensation von der Farbe der Lösungen abhängt, wodurch eine Nullpunktsverschiebung auftritt, welche die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt. Außerdem ist die erzielbare Empfindlichkeit gering, da kleine Absorptionen sehr geringe Verschiebungen der Lampe erfordern, die schwer meßbar sind. Die direkte Ausschlagsmethode ist einfacher und besitzt eine weit höhere Empfindlichkeit, so daß sich dieselbe

praktisch am meisten bewährt und die größte Anwendung gefunden hat.

Die vorstehend beschriebenen Kolorimeter eignen sich auch für Trübungsmessungen derart, daß die Trübung durch ihre Absorption gemessen wird. Die hohe Empfindlichkeit der zweizelligen Kolorimeter ermöglicht es, bereits ganz geringe Trübungen zu messen, so daß sich die Anwendung besonderer Trübungsmesser erübrigt.

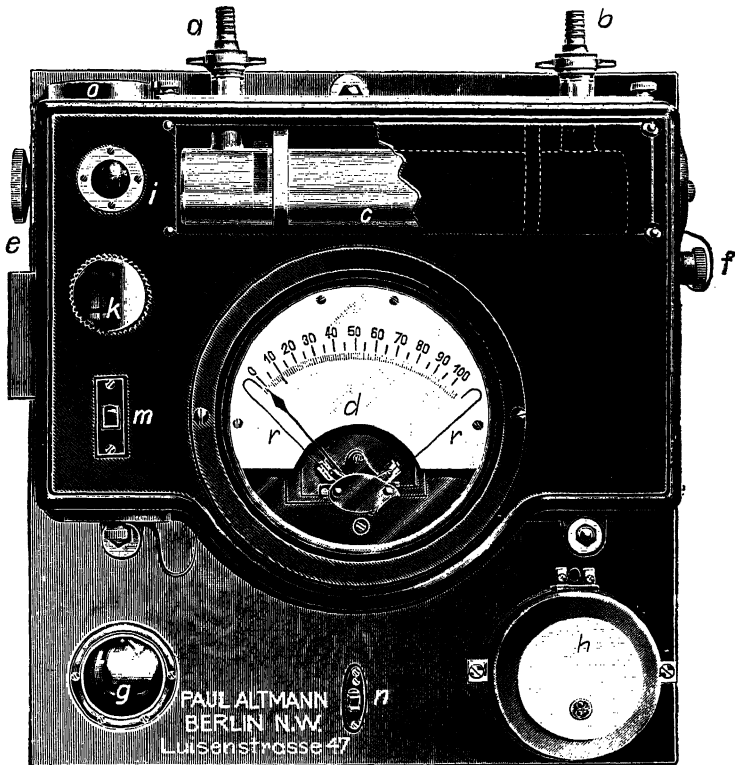



Fig. 42.
Durchflußkolorimeter mit Signaleinrichtung. Nach B. LANGE

GEFFKEN und RICHTER (49) haben unter Anwendung einer Alkalizelle mit Röhrenvoltmeter eine STRAUSS-Mekapion-ähnliche Schaltung beschrieben, die zur Trennung der Absorption und Streuung geeignet ist. Die zu messende Lösung wird hierbei von einem parallelen Strahlengang durchsetzt und der Glühfaden der Lampe auf einer kleinen Blendenscheibe, hinter der sich die Zelle befindet, abgebildet, so daß nur das Streulicht photoelektrisch wirksam wird.

Auf einer Messung der Tyndallstrahlung beruht der bei Tungsram entwickelte Trübungsmesser. Bei diesem Gerät ist die parallel durchstrahlte Röhre von einem Zylinder umgeben, an dessen Innenseite mehrere Photozellen angeordnet sind, deren Ströme der Intensität des gestreuten Lichtes entsprechen. Ein Nachteil ist jedoch die geringe Intensität der Streustrahlung, so daß sehr empfindliche Instrumente erforderlich werden.

Obgleich bei der Differenzschaltung zweier Zellen der Nullpunkt unabhängig von der Lampenhelligkeit ist, hängt der Ausschlag von der Intensität der Strahlung ab. Diesen Einfluß kann man zwar durch Regelung des Ausschlages bei eingeschalteter Irisblende oder

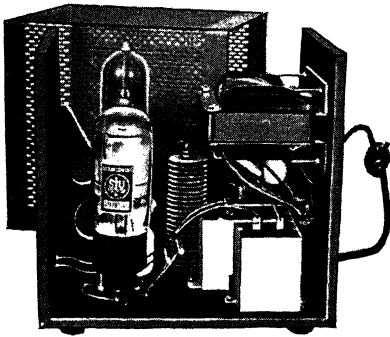



Fig. 43.
Netzanschlußgerät mit Stabilisator.
Nach B. Lange

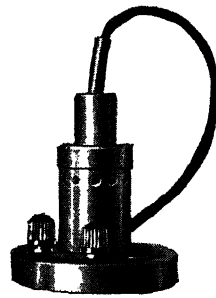



Fig. 44.
Zellenkörper des lichtelektrischen Reflexionsmessers.
Nach B. Lange

Verdunkelungsklappe ausschalten. Ist das Netz jedoch sehr inkonstant, so stört das öftere Nachstellen, und es empfiehlt sich die Anwendung einer konstant brennenden Niedervoltlampe mit Akkumulator oder die Vorschaltung eines Eisenwiderstandes. Die größte Genauigkeit läßt sich jedoch nach L. Körös (50) durch Anwendung eines Stabilisators mit Glimmentladungsrohr erreichen. Ein derartiges, komplettes Netzanschlußgerät mit eingebautem Transformator für verschiedene Spannungen von 110—220 Volt und eingebautem Gleichrichter nebst Glättungskondensatoren ist in Fig. 43 dargestellt. Selbst bei Netzschwankungen von $\pm 10\%$ hält der Stabilisator die Spannung auf $0{,}1\%$ konstant.

5. Reflexions- und Glanzmesser

Wir haben bereits gesehen, daß auch mit dem Universalkolorimeter unter Anwendung eines Spezialeinsatzes nach Fig. 40 Re-

flexionsmessungen durchführbar sind; ebenfalls mit dem Spaltokular und Auflichtobjektiven. In diesem Abschnitt wollen wir nunmehr einfache Geräte kennenlernen, die speziell für Reflexionsmessungen entwickelt wurden.

Fig. 44 zeigt den Zellenkörper eines derartigen Reflexionsmessers, während Fig. 45 den Schnitt des Zellenkörpers im Sockelstativ zeigt. Wie hieraus ersichtlich, besitzt das Gerät eine Zelle mit zentraler Bohrung, durch welche die Strahlung einer eingebauten

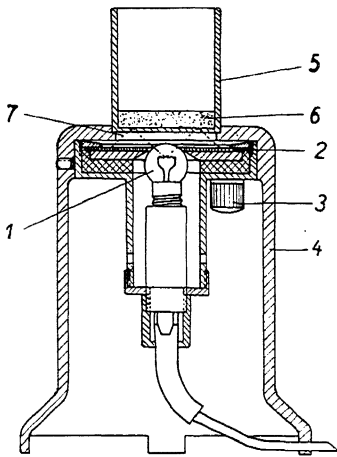



Fig. 45.
Schnitt: Zellenkörper in Sockelstativ für Pulvermessungen.
Nach B. LANGE

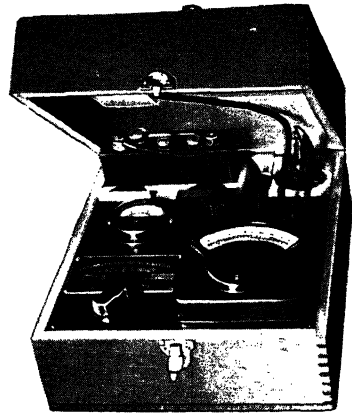



Fig. 46.
Lichtelektrischer Reflexionsmesser. Komplettes Instrumentarium.
Nach B. LANGE

Lampe auf die zu prüfende Oberfläche fällt. Je nach Reflexionsvermögen und Weißgehalt des Prüfkörpers wird die Strahlung auf die Zelle zurückgeworfen und erzeugt einen Photostrom, der mit einem Zeiger-Mikroamperemeter gemessen wird. Durch zwei in das Meßinstrument eingebaute Regelwiderstände kann der Zeigerausschlag für einen Normalweißkörper oder eine sonstige Vergleichssubstanz auf 100 eingestellt werden, so daß dann unmittelbare prozentuale Werte ablesbar sind.

In Fig. 46 ist ein komplettes Instrumentarium mit Zellenkörper, Mikroamperemeter, eingebauter Stromquelle, Voltmeter und Regelwiderstand für die Einstellung der Lampenspannung abgebildet. Für Pulvermessungen kann, wie aus Fig. 45 ersichtlich, der Zellenkörper in einem Sockelstativ befestigt werden. In Fig. 45 ist *1* die Glühlampe, *2* die photoelektrisch wirksame Schicht der Zelle, *3* eine der

beiden Anschlußklemmen, *4* das Sockelstativ, *5* die Glasküvette, *6* das zu untersuchende Pulver und 7 der Strahlengang. Die Strahlen der Lampe fallen durch den Glasboden der Küvette auf das Pulver und werden von demselben auf die Zelle reflektiert. Durch Aufschwemmung des Pulvers in einer geeigneten Flüssigkeit läßt sich der Einfluß der Reflexion verschieden großer Körner ausschalten. Nach Messungen von H. Harkort (51) wird zweckmäßig als Bezugskörper ein Niederschlag von Bariumsulfat in der Küvette erzeugt.

Die vorstehend beschriebenen Geräte eignen sich vorwiegend für die Messung von Pulvern, Mehl, Stärke und für die Bestimmung des

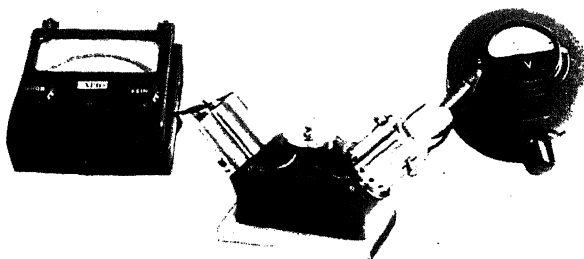



Fig. 47.
Glanzmesser mit Anzeigegerät und Spannungsregler. Nach B. Lange

Weißgehaltes von Papier, Zellstoff und Geweben. Nach Arbeiten von M. Mengeringhausen (52) läßt sich z. B. mit dem lichtelektrischen Reflexionsmesser der Waschvorgang und der Wirkungsgrad verschiedener Waschmittel durch Messung des Weißgehaltes angeschmutzter Proben genau ermitteln.

In anderen Fällen interessiert nicht die diffus reflektierte Strahlung und der Weißgehalt, sondern ausschließlich der Glanz, d. h. die gerichtet reflektierte Strahlung, wie z. B. beim Polieren von Glas und Marmor. L. Bloch (26) und L. Bergmann (53) haben einfache Geräte beschrieben, die aus einer Lampe und einer Zelle bestehen, derart angeordnet, daß die gerichtet reflektierte Strahlung auf ein Selen-Photoelement fällt. Außer der gerichtet reflektierten Strahlung fällt jedoch auch die diffus reflektierte Strahlung auf die Zelle, die von der Farbe des Prüfkörpers abhängt. Zur Vermeidung dieses Mißstandes hat B. Lange den in Fig. 47 dargestellten Glanzmesser entwickelt, der außerdem für die Bestimmung der diffusen Reflexion

und der Lichtdurchlässigkeit verwendbar ist. Der schematische Aufbau und der Strahlengang dieses Gerätes ist aus Fig. 48 ersichtlich. Hierin ist *1* die Niedervoltlampe mit punktförmigem Leuchtfaden, *2* und *3* sind zwei Objektive, durch welche die vom Meßkörper *4* reflektierte Strahlung auf der Lochblende *5* abgebildet wird, *6* ist die Zelle und *7* sind Zentrierschrauben für die Glühlampe. Bei vorstehender Anordnung tritt nur ein verschwindend kleiner Prozentsatz der diffus reflektierten Strahlung durch die Lochblende, während die gesamte gerichtet reflektierte Strahlung durch die Lochblende hindurch auf die Zelle fällt. Regelt man den Zeigerausschlag des den Photostrom messenden Instrumentes für einen Körper definierten Glanzes auf den entsprechenden Wert, so sind Absolutwerte ablesbar. Die Zelle *6* läßt sich jedoch auch an die Stelle *8* setzen, wodurch die diffuse Reflexion bestimmbar wird. Bei Papiermessungen interessieren noch zwei weitere Daten; der Kontrast und die Lichtdurchlässigkeit. Auch diese beiden Werte lassen sich mit dem Glanzmesser bestimmen. Hierfür mißt man die diffuse Reflexion des Papiers auf weißer und schwarzer Unterlage. Sind w und s die entsprechenden Zeigerablesungen, so ist $w - s$ der Kontrast. Hieraus ergibt sich die prozentuale Durchlässigkeit D als: $D = 10\sqrt{w - s}$.

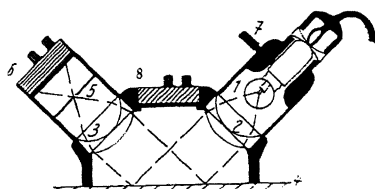



Fig. 48. Schematischer Schnitt des Glanzmessers. Nach B. Lange

Außer den papiertechnisch wichtigen Daten, Glanz, Kontrast und Lichtdurchlässigkeit ist auch der Weißgehalt einer Papierprobe bestimmbar. So läßt sich hiermit die Schwärzung und Gradation eines Photopapiers ermitteln.

6. Sichtmesser

Sichtmessungen sind nicht nur für meteorologische Zwecke wichtig, sondern haben in den letzten Jahren für den Luft- und Schiffsverkehr eine besondere Bedeutung erlangt. Bisher hat man hierfür die optischen Sichtmesser nach Wiegand oder das neue Sichtphotometer nach F. Löhle (54) benutzt. Derartige Instrumente sind jedoch nur bei Tageslicht verwendbar und erfordern sehtüchtige Beobachter. Ein objektives Instrument, das mit eigener Lichtquelle ausgerüstet ist und daher auch bei Nacht verwendbar ist, wurde

von L. BERGMANN und L. KRÜGEL (55) beschrieben. Das Prinzip dieses Sichtmessers ist in Fig. 49 wiedergegeben. Der Glühfaden einer Kinoprojektionslampe Q von 100 Watt wird durch den Kondensor K_1 auf einer umlaufenden Lochblende U abgebildet. Der zerhackte Lichtstrahl passiert ein Filter F zur Angleichung der Zelle an die Augenempfindlichkeit und wird durch zwei weitere Linsen K_2 und L_1 parallel gerichtet. Ein Spiegel in 20—50 m Entfernung wirft das Licht zurück. Durch die Linse L_2 wird das Licht auf einem Selen-Photoelement Z_2 konzentriert. Diese Zelle liefert einen pulsierenden Gleichstrom, der jedoch von der Strahlung der Lampe und der Luftabsorption abhängt. Zur Erzielung unabhängiger Werte wendet BERGMANN eine zweite Zelle Z_1 an, die über einen halb versilberten Spiegel S von der gleichen Lichtquelle Q beleuchtet wird.

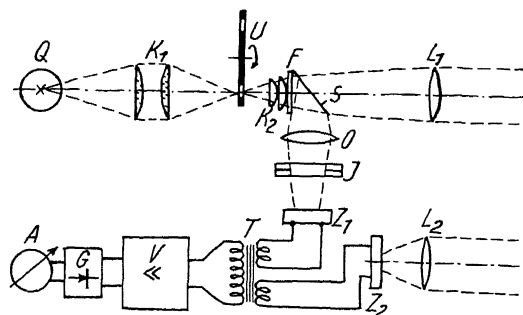



Fig. 49.
Photoelektrischer Sichtmesser. Nach L. BERGMANN

Beide Zellen stehen in Verbindung mit entgegengeschalteten Primärwicklungen eines Transformators T, der an einen Verstärker V angeschlossen ist, in dessen Ausgang sich ein Trockengleichrichter G und ein Gleichstrominstrument A befindet. Durch eine Irisblende J läßt sich die Beleuchtung auf der Zelle Z_1 so weit schwächen, daß die pulsierenden Photoströme gleich werden und sich aufheben, so daß das Meßinstrument A auf Null steht. Aus der Stellung der Irisblende und dem Lichtweg ergibt sich die Absorption der Luft. Da nur die durch die Lochblende zerhackten Photoströme durch den Transformator übertragen werden, beeinflußt Tageslicht die Messungen nicht. Wir lernen hier einen Kunstgriff zur Ausschaltung einer kontinuierlichen Zusatzbeleuchtung kennen, der erstmalig bei der optischen Zugsicherung benutzt wurde, die wir im Kapitel VIII 4 ausführlicher beschreiben werden. F. LÖHLE (54) äußert allerdings Bedenken über die Richtigkeit einer Extrapolation des auf einer kurzen Strecke gemessenen Sichtwertes auf große Entfernungen. Für die Bestimmung der Bodensicht auf Flugplätzen

und für Messungen auf Schiffen, bei denen keine großen Meßstrecken zur Verfügung stehen, dürfte das Gerät jedoch wertvolle Dienste leisten.

7. Strommesser und Pyrometer

Bei hohen Frequenzen sind Strommessungen schwierig durchführbar, da die Grenze der Frequenzabhängigkeit für Hitzdraht- und Thermoinstrumente bei einer Wellenlänge von 30—300 m liegt. Für diesen Bereich und für noch kürzere Wellenlängen haben sich optische Strommesser bewährt. Bei diesen Instrumenten wird durch den zu messenden Strom ein Glühkörper aufgeheizt und dessen Strahlung mit einem optischen Photometer oder einen Glühfadenpyrometer gemessen. Wesentlich einfacher gestalten sich die Messungen bei Anwendung eines Photoelementes, derart, daß der Hochfrequenzstrom durch die Beleuchtungsstärken in einem bestimmten Abstand vom Glühkörper gemessen wird. In Fig. 50 ist ein einfaches Gerät nach J. STANEK (56) dargestellt. Der Strahler *a* besteht aus einem dünnen Platinröhrchen, dessen Frequenzfehler selbst bis zu $5 \cdot 10^7$ Hz kleiner als 1% ist. Für kleine Stromstärken genügt als Strahlkörper eine Wolfram- oder Kohlenfadenlampe. Die Eichung der Geräte erfolgt mit Gleichstrom derart, daß für jede Stromstärke des Strahlers die zugehörige Beleuchtungsstärke gemessen wird.

Fig. 50.
Optischer Strommesser. Nach J. STANEK.
a Strahler; *b* Objektivlinse; *c* Sammellinse; *d* Photoelement; *e* Galvanometer

Bei den vorstehend beschriebenen Geräten interessiert lediglich die Stromstärke, die sich aus der Helligkeit des Strahlers ergibt. Mit der gleichen Anordnung könnte man jedoch auch die Temperatur des Strahlers bestimmen. Hierfür ist lediglich eine andere Eichung erforderlich. Es ist jedoch zu beachten, daß der Strahler unter genau definierten Verhältnissen auf der Zelle abgebildet wird, und daß bei der Eichung die Farbtemperatur des Prüfkörpers berücksichtigt wird.

Kapitel V

Fernübertragung von Meßgrößen

1. Übertragung einer Kreisskala. Fernkompaß und Windrichtungsanzeiger

Bei verschiedenen Meßgeräten ist eine mechanische Fernübertragung der Anzeige nicht möglich, da die Richtkräfte des Meßwerkes zur Steuerung mechanischer Abtastorgane zu schwach sind. Diese Schwierigkeiten sind durch Anwendung von Lichtstrahlen und Photozellen vermeidbar. Als Beispiel für die Übertragung einer Kreisskala beschreiben wir einen Fernkompaß. Bei Flugzeugen kann der Kompaß vielfach nicht im Führerstand untergebracht werden, da die Eisenmassen anderer Instrumente und Maschinen die Magnetnadel beeinflussen. Man muß daher den Kompaß an einer entfernteren Stelle unterbringen und den Meßwert auf einen am Bordbrett befindlichen Fernanzeiger übertragen, z. B. mit dem pneumatischen Richtungsanzeiger der Askania-Werke. Eine derartige Fernübertragung gelingt auch unter Anwendung von zwei Photoelementen in Differenzschaltung. Die Abtastung der Kompaßrose erfolgt, wie aus Fig. 51 ersichtlich, durch zwei Lichtstrahlen. Hierin ist *1* eine mit der Magnetnadel *2* verbundene Blendscheibe, die sich über den beiden Photoelementen *3* und *4* bewegt. Die Strahlung der Lampe *5* fällt über Spiegel und Linsen auf die beiden Zellen und wird je nach Stellung der Schlitzblende mehr oder weniger abgeschirmt. Sind beide Zellen gleichmäßig beleuchtet, so ist der Differenzstrom Null und die Anzeige des als Richtungsanzeiger ausgebildeten Meßinstruments *6* entsprechend. Weicht das Flugzeug von der eingestellten Richtung ab, so dreht sich die über den Zellen befindliche Blende. Die Beleuchtungsstärke der Zellen ändert sich und der Differenzstrom bewirkt einen Ausschlag des Richtungsanzeigers. Ist die Strahlung der Lampe konstant, so entspricht der Photostrom der Kursabweichung, so daß das Anzeigeinstrument in Winkelgrade eichbar ist, wobei jedoch der Meßbereich auf je 90° rechts und links vom Nullpunkt beschränkt ist. Die Vollskala kann durch Anwendung

Fig. 51.
Photoelektrischer Fernkompaß.
Nach B. Lange

einer kreisförmigen Schlitzblende übertragen werden, wobei die zweite Zelle direkt von der Lampe beleuchtet wird.

Ähnliche Systeme können für die Übertragung jeder Drehbewegung benutzt werden, so z. B. auch für Windrichtungsanzeiger.

2. Übertragung einer geraden Skala. Wasserstands- und Manometeranzeiger

Photoelektrische Systeme eignen sich auch für die Übertragung gerader Skalen, z. B. bei Wasserstandsrohren oder Quecksilbermanometern. Im letzteren Falle ist die Übertragung des Meßwertes besonders einfach, da die Quecksilbersäule als Blende für eine dahinter befindliche Zelle wirkt und der Photostrom der Höhe des Quecksilberstandes entspricht. Nach L. Bergmann (57) kann man für derartige Messungen auch ein U-Rohr benutzen, hinter dessen Schenkeln eine Differentialzelle angeordnet ist.

Fig. 52.
Strahlengang im Wasserstandsanzeiger. Nach B. Lange

Das in Fig. 52 dargestellte Prinzip eignet sich auch für farblose Flüssigkeiten. Diese Methode beruht darauf, daß ein gefülltes Glasrohr als Zylinderlinse wirkt und eine lichtstarke Abbildung des Glühfadens liefert. In Fig. 52 ist *1* der Schnitt des gestreckten Leuchtfadens, *2* ist das gefüllte Glasrohr, *3* eine Schlitzblende und *4* die dahinter befindliche Zelle. Das gefüllte Glasrohr bildet den Glühfaden auf der Schlitzblende ab, so daß die Strahlung auf die dahinter liegende Zelle fällt. Sinkt der Flüssigkeitsspiegel, so erfolgt keine Abbildung, und durch den schmalen Schlitz der Blende kommt nur ein kleiner Teil des gestreuten Lichtes auf die Zelle. Der Photostrom entspricht somit der Füllhöhe des Glasrohres.

Da die Pegelhöhe bei technischen Anlagen vielfach um einige Zentimeter schwanken darf und fortgesetzte Pendelungen der Steuerung vermieden werden sollen, empfiehlt sich nach F. Tuczek (58) die Anwendung von zwei Zellen, so daß abwechselnd die obere oder die untere betätigt wird. Eine ähnliche Anlage mit Schwimmer und Blende beschreibt Tuczek für die Steuerung zur Stillsetzung des Trogantriebes im Schiffshebewerk Niederfinow.

3. Nachlaufsteuerung. Lichtelektrische Waage

Stellt man bei der Fernübertragung von Meßwerten besondere Anforderungen an Genauigkeit, so genügen die vorstehend beschrie-

benen Methoden nicht mehr, da der Meßwert von der Helligkeit und Konstanz der Zellen abhängt. Genaue Werte erzielt man jedoch mit der Nachlaufsteuerung, deren Prinzip wir an einer lichtelektrischen Waage beschreiben wollen. Es sind lichtelektrische Waagen bekannt, bei denen die Zeigerachse des Meßwerkes eine Scheibe mit Lochblende trägt. Durch einen Motor wird ein Nachlaufwerk betätigt, das eine Lichtquelle mit Zelle so weit dreht, bis der Lichtstrahl durch das Loch der Blende auf die Zelle fällt und eine Relaisanordnung den Nachlaufmotor stillsetzt. Die Bewegung von Zelle und Lichtquelle erfordern jedoch einen komplizierten Mechanismus und einen starken Antriebsmotor. Eine wesentliche Vereinfachung unter gleichzeitiger Steigerung der Meßgenauigkeit konnten E. Busse und P. Görlich (59) durch Anwendung eines Spiegelsystems erreichen. Der schematische Aufbau einer derartigen Waage ist in Fig. 53 dargestellt. Der Spiegel b_1 ist fest mit der Achse des Zeigers a verbunden. Durch den Motor d wird die Lichtquelle c senkrecht zur Zeigerachse um den Spiegel b_1 gedreht. Hat das Nachlaufwerk eine bestimmte Stellung erreicht, so wirft der Spiegel b_1 das Lichtbüschel über den Spiegel b_2 auf die Photozelle f. Die Zelle betätigt das Relais G, das den Motor d durch Öffnung des Kontaktes h anhält. Die Zähleinrichtung ist mit dem Motor fest verbunden. Nach Stillsetzung des Nachlaufwerkes kann man den Meßwert ablesen oder drucken. Das Zählwerk kann auch elektrisch mit dem Nachlaufwerk verbunden werden und so das Meßergebnis auf verschiedene Stellen übertragen werden. Durch Anschluß des Zählwerkes an Rechenmaschinen können selbsttätig neben dem Gewicht Fracht- und Zollkosten auf dem Frachtbrief gedruckt werden und die Tagessumme aller Wägungen addiert werden.

Fig. 53.
Neigungswaage mit lichtelektrischer Ablesevorrichtung. Nach E. Busse und P. Görlich. a Zeiger der Waage; b_1, b_2 Spiegel; c Beleuchtungseinrichtung; d Motor; e Zählwerk; f Photozelle; g Relais; h Ruhekontakt des Relais g

Ähnlich läßt sich mit einer Nachlaufssteuerung die Anzeige anderer Meßeinrichtungen übertragen, nicht nur von Kreisskalen, sondern auch bei gerader Skalenanordnung.

Kapitel VI
Verstärkereinrichtungen

Nachdem wir uns in den vorangehenden Kapiteln mit der Anwendung der Photoelemente für Meßzwecke beschäftigt haben, werden wir nunmehr ihre Verwendbarkeit als technisches Steuerorgan kennenlernen. Hierfür müssen die Photoströme jedoch verstärkt werden. Wir beginnen daher mit den verschiedenen Verstärkungsmöglichkeiten.

1. Zellenvorspannung

Wir haben bereits in Teil I, S. 113 gesehen, daß ähnlich wie bei Alkalizellen auch bei Photoelementen der Photostrom durch Anwendung einer Zellenvorspannung vergrößert werden kann. Wir haben aber auch erwähnt, daß hierdurch Konstanz und Haltbarkeit verringert werden. Aus diesen Gründen begnügt man sich mit kleinen Vorspannungen von wenigen Volt. Die einfachste Schaltung besteht in einer Reihenschaltung von Batterie, Zelle und Meßinstrument, so wie in Fig. 54a dargestellt. Zur Einstellung der günstigsten Vorspannung ist es zweckmäßig nach Fig. 54b, die Vorspannung über ein Potentiometer einzustellen, da in vielen Fällen 0,5—1 Volt ausreichend sind. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde die in Fig. 54c dargestellte Kompensationsschaltung von A. DRESLER (60) benutzt. Die Batterie B_1 liefert über einen Spannungsteiler R_1 einen Ruhestrom, der mit dem Strommesser A_2 gemessen wird, nachdem der Strommesser A_1 durch den Schalter S_1 kurzgeschlossen ist. Durch den Regelwiderstand R_2 wird dann der Ausschlag des Strommessers auf Null gebracht und der Schalter S_1 geöffnet. Belichtet man nunmehr die Zelle, so fließt ein verstärkter

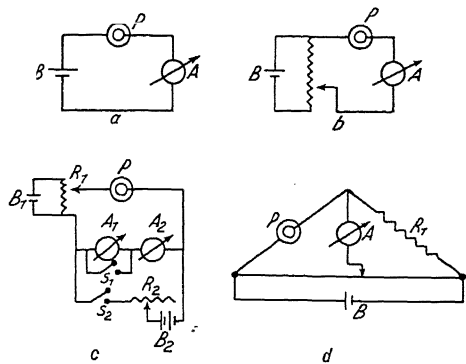



Fig. 54.
Schaltungen für Photoelemente mit Vorspannung. *A* Meßinstrument; *B* Batterie; *P* Photoelement

Photostrom, der mit dem empfindlichen Strommesser A_1 bestimmt wird. Bei Anwendung von Cu_2O-V-Zellen erzielte DRESLER mit einem Dunkelstrom von 1 mA bei Beleuchtungsstärken von 0,1 Lux noch ablesbare Ausschläge. Allerdings war es erforderlich, etwa $^1/_4$ Stunde bis zur konstanten Einstellung zu warten; außerdem war ein großer Temperatureinfluß von etwa 1% pro Grad vorhanden. Bei Selen-Photoelementen ist die Einstellträgheit noch größer, so daß für diese Zellen derartige Verstärkerschaltungen überhaupt nicht zur Anwendung kommen. Es liegt hierfür auch kein Bedürfnis vor, da wir Beleuchtungsstärken von 0,1 Lux ab auch direkt ohne Verstärkerschaltung messen können. Handelt es sich jedoch um eine Verstärkung der Photoströme für Relaisbetätigung, so kann bisweilen die Anwendung einer Vorspannung Vorteile bieten. Da hierbei im wesentlichen nur die Widerstandsänderung der Zelle bei der Belichtung ausgenutzt wird, können hierfür die für Photowiderstände bekannten Schaltungen benutzt werden. Gute Ergebnisse erzielte Verfasser mit der in Fig. 54d dargestellten WHEATSTONEschen Brückenschaltung. An Stelle des Brückenwiderstandes R_1 kann auch eine zweite Zelle benutzt werden, wodurch ein besserer Temperaturausgleich erzielt wird und auch Unabhängigkeit des Nullpunktes von Spannungsschwankungen.

2. Röhrenverstärker

Wir haben bereits S. 6 erwähnt, daß bei der Gittersteuerung von Elektronenröhren die Spannungsempfindlichkeit der Zellen maßgebend ist und daß dieselbe bei Photowiderständen und Alkalizellen am größten ist. In gewissen Fällen, wo keine höheren Spannungen zur Verfügung stehen oder wo es auf besondere Bruchsicherheit oder die spektrale Augenempfindlichkeit ankommt, bieten jedoch Photoelemente Vorteile.

In Fig. 55 ist eine einstufige Röhrenschaltung mit kompensiertem Meßinstrument dargestellt.

Eine wesentlich höhere Verstärkung erzielt man jedoch bei Anwendung pulsierender Photoströme. Eine hierfür besonders geeignete Schaltung (Fig. 56) wurde von H. THIRRING (61) angegeben. Durch den Kondensator C werden der Dunkelstrom der Zelle und die trägen Widerstandsänderungen ausgeschaltet, so daß eine zeitlich konstante Einstellung erzielt wird. An Stelle des Kondensators C kann auch ein Transformator benutzt werden, der gleichzeitig eine Erhöhung der Steuerspannungen ermöglicht.

Ein besonders sorgfältig durchbildeter Meßverstärker für Wechsellicht (Fig. 57) wurde von Fr. Müller und W. Dürichen (62) beschrieben. An Stelle einfacher Elektronenröhren kommen hierbei Penthoden und Hexoden zur Anwendung, während die Gleichrichtung im Röhrenausgang durch eine Duodiode erfolgt mit einer Steilheit von 0,1 mA/V. Der Störspiegel dieses Verstärkers liegt bei etwa 10^{-7} A.

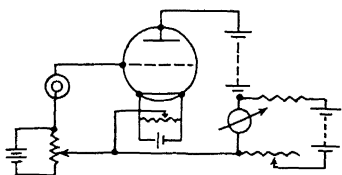



Fig. 55.
Gleichstromverstärker für Photoelemente mit kompensiertem Meßinstrument

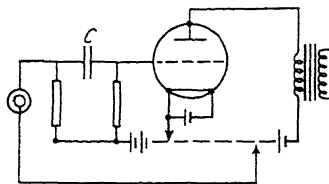



Fig. 56.
Verstärker für Wechsellicht. Nach H. Thirring

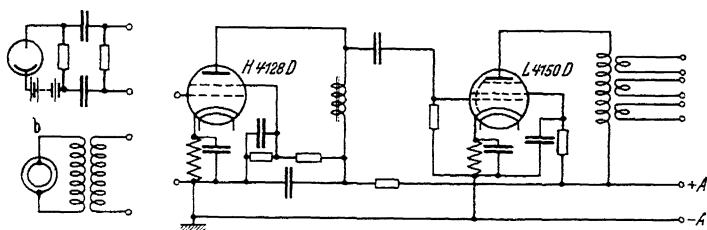



Fig. 57.
Zweistufiger Verstärker mit Diodengleichrichtung. Nach Fr. Müller und W. Dürichen

Durch Anwendung gittergesteuerter Ionenröhren [Thyratron (63)] lassen sich Energien von 100 A und mehr steuern. Die Anwendung dieser Relaisröhren, die in der gesamten Elektrotechnik immer mehr Bedeutung gewinnt, ist auf Schaltzwecke beschränkt, da bei Überschreitung des Zündpotentials der volle Anodenstrom einsetzt unabhängig von der Gitterspannung, so daß periodische Schaltungen nur mit Wechselstrom durchführbar sind. Bei Gleichstrom ergibt sich hierdurch aber die Möglichkeit, sehr kurze Stromimpulse für die Auslösung von Schaltvorgängen zu benutzen. So beschreibt K. Johannsen (64) eine Walzblech-Prüfeinrichtung, bei welcher ganz kleine Löcher eines schnell vorbeigleitenden Bleches durch eine Photozelle mit Thyratron sicher erfaßt werden.

3. Relais

Mit Elektronenröhren lassen sich zwar die Photoströme fast beliebig hoch verstärken, meßtechnisch erzielt man hierdurch jedoch keinen Gewinn, da gleichzeitig der Störspiegel zunimmt. Dem Bestreben nach der Erzielung einer hohen Verstärkung parallel ging daher die Entwicklung von Meßinstrumenten und mechanischen Relais hoher Empfindlichkeit, die unmittelbar durch die Photoelemente betätigt werden. Auf dem Gebiete der Meßinstrumente haben wir bereits als ein besonders hierfür entwickeltes Gerät das Multiflex-Galvanometer (S. 21) kennengelernt. In diesem Abschnitt wollen wir uns nunmehr mit mechanischen Relais höchster Empfindlichkeit beschäftigen.

Fig. 58.
Schaltschema des Fritter-Relais

Die gewöhnlichen elektromagnetischen Relais sind für Photoelemente wenig geeignet, da selbst die empfindlichsten Typen einen Strom von 0,1—1 mA benötigen. Wesentlich größere Empfindlichkeiten erzielt man bei Anwendung von Drehspulinstrumenten mit Kontakteinrichtung. Derartige Kontaktgalvanometer schalten bereits mit wenigen Mikroampere bei einem Leistungsverbrauch von etwa 10^{-7} W. Eine sehr stabile Ausführung eines Kontaktgalvanometers mit einer Belastbarkeit von etwa 1 W ist beim Durchflußkolorimeter in Fig. 42 sichtbar. Ein Nachteil dieser Kontaktinstrumente ist jedoch ihre geringe Belastbarkeit. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Belastbarkeit durch Zusatzeinrichtungen zu erhöhen. So beschreiben L. Bergmann und H. Fricke (65) ein Galvanometerrelais, bei dem der Zeiger eines Drehspulgalvanometers an seinen Enden eine kleine Kugel trägt, die durch eine Feder auf darunter befindliche Kontakte gepreßt wird. Über der Feder befindet sich ein Elektromagnet, der durch ein Uhrwerk rhythmisch erregt wird und den Zeiger des Meßwerkes für die Einstellung freigibt, ähnlich wie bei Fallbügelschreibern. Nachteilig ist jedoch der komplizierte

Aufbau und die nur alle 15 Sekunden erfolgende Schaltung, so daß schnellverlaufende Vorgänge überhaupt nicht erfaßbar werden. Ein einfacher Weg zur Erhöhung des Kontaktdruckes besteht in der Anwendung eines Magnetkontaktes und eines Zeigers mit Eisenkern. Nach diesem Prinzip arbeitet das Sensitrolrelais von Weston, bei welchem der Zeiger nach erfolgtem Anzug so lange am magnetischen Kontakt haftet, bis eine Rückstellung von Hand erfolgt. Eine fortlaufende Schaltung ist daher nicht möglich. Eine aussichtsreiche neuartige Relaiskonstruktion wurde von O. Lühn angegeben, die bei rascher Arbeitsweise eine fast vollständige Entlastung der Kontakte bewirkt. Die wesentlichen Fortschritte wurden durch Anwendung eines bewegten Fritters erzielt, der parallel zu den Kontakten des Drehspulinstrumentes liegt.

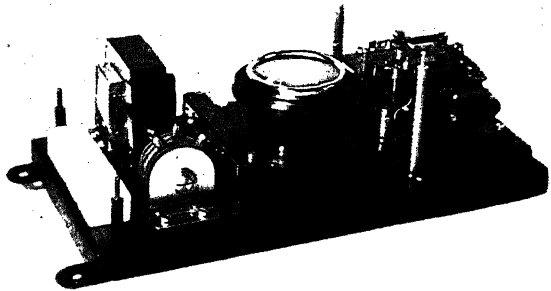



Fig. 59.
Fritter-Relais geöffnet

Durch die bei der Kontaktgabe auftretenden geringfügigen elektrischen Schwingungen wird der Fritter so niederohmig, daß hierdurch ein Vorrelais betätigt wird, welches den Instrumentenkontakt völlig entlastet und ein kräftiges Hauptrelais schaltet. Der Fritter befindet sich auf dem Relaisanker, so daß durch dessen Bewegung eine Entfrittung erfolgt. Die Schaltung eines derartigen Relais ist aus Fig. 58 ersichtlich. Der schwache Impuls des Kontaktinstrumentes K wird durch den Fritter F verstärkt, hierdurch der Hilfsanker A_1 angezogen, der Instrumentenkontakt nebst Fritter kurzgeschlossen und der Hauptanker A_2 angezogen. Dieser betätigt über das Fortschaltrad R den Hauptkontakt K_1 und unterbricht über K_2 gleichzeitig den Strom der Relaisspule, so daß erneut der Bereitschaftszustand erreicht ist. In diesem vierstufigen Schaltvorgang wird eine 10^6fache Verstärkung der Photoströme erreicht mit einem Verstärkungsfaktor der Leistung von nahezu 10^{10}. Ein besonderer Vorzug dieser Kontaktentlastung durch den Fritter ist die Trägheitslosigkeit, so daß Lichtblitze von

$^1/_{200}$ Sekunde noch eine Auslösung des Relais bewirken. Die Schaltgeschwindigkeit wird lediglich durch die Bewegungszeit der Kontakte begrenzt. Der mechanische Aufbau des Relais mit eingebautem Gleichrichter für Wechselstromanschluß ist aus Fig. 59 ersichtlich. Die vielseitige Anwendung dieses Fritterrelais werden wir im nächsten Kapitel kennenlernen.

4. Galvanometerverstärker

Bei den vorstehend beschriebenen Relais wird der Schaltvorgang durch die Bewegung eines Zeigers ausgelöst. Bei Anwendung eines Lichtstrahls als Schaltorgan ist eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit möglich, ähnlich wie beim Übergang von Zeigerinstrumenten zu Spiegelgalvanometern, so daß hiermit die äußerste Grenze der Empfindlichkeit erreicht wird.

Unter Ausnutzung der Wärmestrahlung des Lichtes wurde von W. Moll und H. Burger (66) ein Thermorelais beschrieben. Bei diesem Instrument betätigen die zu messenden Ströme ein Primärgalvanometer mit Lichtzeiger, der auf ein Differentialthermoelement fällt. Je nach Lage des Lichtzeigers entsteht ein Thermostrom, der mit einem zweiten Galvanometer gemessen wird.

Wesentlich stärkere Ströme und ein Verstärkungsfaktor von etwa 10^3 werden mit dem Bolometerverstärker nach H. Sell (67) erzielt. Dieser Verstärker enthält ein kleines Membranblaswerk, das zwei beheizte Nickelspiralen in Bolometerschaltung anbläst. Der Zeiger des steuernden Meßinstrumentes besitzt eine Fahne, die den Luftstrom mehr oder weniger abdeckt. Der gesteuerte Strom von etwa 20 mA genügt für den Betrieb von Relais oder kontinuierlich schreibenden Registrierinstrumenten (Tintenschreibern). Ein mit Druckluft und Stromwaage arbeitender pneumatischer Verstärker wurde von Askania entwickelt. Die Empfindlichkeit dieses Gerätes ist jedoch nicht so hoch.

Wie A. v. Hill (4) zeigte, kann beim Thermorelais nach Moll das Thermoelement durch eine Differentialphotozelle (Fig. 5) ersetzt werden. Hill hat mit einer derartigen Anordnung Ströme von $6 \cdot 10^{-12}$ A gemessen, während der Ausschlag bei Strömen von $1 \cdot 10^{-12}$ A bereits Schwankungen von 5 mm zeigte, die von der Brown'schen Molekularbewegung verursacht werden.

Auch L. Bergmann (68) hat die Differentialzelle für die Messung kleiner Drehbewegungen benutzt und zur Steigerung der Empfindlichvor der Zelle ein Strichgitter angeordnet, derart, daß bei einer

geringen Verschiebung des gerasterten Lichtstrahles eine größere Helligkeitsänderung erzielt wird. BERGMANN (57) beschreibt weiterhin einen Gleichstromverstärker mit einem Drehspulgalvanometer, dessen Zeiger einen beleuchteten Spalt mehr oder weniger abdeckt, so daß die dahinter befindliche Zelle entsprechend belichtet wird. Zur Erzielung einer guten Einstellung muß das Galvanometer jedoch durch einen Summer ständig erschüttert werden. Der Meßbereich des Gerätes liegt zwischen $3-30 \cdot 10^{-7}$ A und der erzielte Photostrom zwischen 0,3—3 mA. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde eine Art Rückkoppelung benutzt derart, daß ein Teil des Photostromes auf das Drehspulsystem rückwirkt. In diesem Meßbereich sind jedoch noch Zeigerinstrumente oder Fritterrelais anwendbar. Wichtig sind Verstärker nur für die Messung wesentlich kleinerer Photoströme. Hierfür hat B. LANGE einen photoelektrischen Galvanometerverstärker entwickelt. Zur Erzielung eines handlichen Aufbaues wurde das bereits beim Multiflexgalvanometer bewährte Prinzip der mehrfachen Reflexion des Lichtstrahles angewandt. Unterschiedlich von der von HILL getroffenen Anordnung kommen zwei getrennte Zellen in der bereits beschriebenen (S. 48) Differenzschaltung zur Anwendung. Hierdurch wird neben größter Empfindlichkeit gute Konstanz erzielt. Der schematische Aufbau dieses Verstärkers ist aus der vereinfachten Schnittzeichnung Fig. 60 ersichtlich. Der punktförmige Glühfaden einer 4 Volt-Lampe wird vergrößert auf dem Spiegel eines Spannbandgalvanometers abgebildet, und die rechteckige Blende des Scheinwerfers über eine vor dem Galvanometerspiegel befindliche Linse und zwei Spiegel auf den beiden Zellen und einer kleinen Orientierungsskala zur Nullpunktseinstellung. Die Tordierung des Spannbandsystems erfolgt über einen längeren Hebelarm und einen Spindeltrieb durch den seitlichen Drehknopf. Der Verstärkungsfaktor läßt sich durch Regelung der Lampenspannung mit eingebautem Heizwiderstand und Voltmeter bis zu etwa 10^3 regeln, so daß bei Anwendung einfacher Spiegelgalvanometer (Multiflex-Galvanometer) die theoretische Grenze der Empfindlichkeit erreichbar ist.

Fig. 60.
Photoelektrischer Galvanometerverstärker.
Nach B. LANGE

Kapitel VII

Photoelektrische Schalt- und Signaleinrichtungen

Wie bereits zu Beginn des vorangehenden Kapitels erwähnt, ist die Grundlage für die technische Anwendung der Photoelemente eine geeignete Verstärkung. Von den vielen Verstärkern haben sich für technische Zwecke jedoch nur zwei als genügend betriebssicher erwiesen, Galvanometerrelais und Röhrenverstärker, letztere auch nur bei Anwendung von Wechsellicht. Eine Meßeinrichtung mit pulsierender Lichtstrahlung und Röhrenverstärker, den Sichtmesser von Bergmann und Krügel (55), haben wir bereits kennengelernt. Die ebenfalls mit Röhrenverstärker arbeitende optische Zugsicherung werden wir in diesem Kapitel beschreiben. Bei allen anderen Anwendungen kommen ausschließlich Galvanometerrelais, insbesondere das S. 67 beschriebene Fritterrelais, in Anwendung.

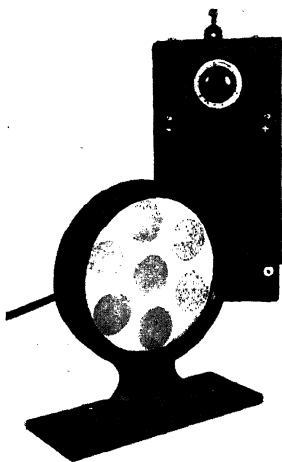



Fig. 61. Dämmerungsschalter mit Riesenzelle und wasserdichter Fassung. Nach B. Lange

1. Dämmerungsschalter

Die automatische Schaltung von Beleuchtungsanlagen bei Unter- oder Überschreitung bestimmter Helligkeitswerte ist ein altes Problem, zu dessen Lösung vielfach Photokathoden oder Photowiderstände benutzt wurden. Trotzdem ist eine restlos befriedigende Lösung dieser Aufgabe noch nicht gelungen. Es wird nämlich eine hohe Empfindlichkeit für Beleuchtungsstärken von 1—2 Lux bei völliger Betriebssicherheit und zeitlicher Konstanz gefordert. Außerdem setzt eine größere Anwendung billige Geräte voraus. Besonders in letzterer Beziehung befriedigen die mit Alkalizellen entwickelten Dämmerungsschalter nicht. Der in Fig. 61 dargestellte Dämmerungsschalter arbeitet mit einem großen Photoelement in wasserdichter Fassung und einem Fritterrelais mit eingebautem Potentiometer zur Einstellung der Schaltempfindlichkeit. Während Alkalizellen sich unmittelbar in der Nähe des Schaltgerätes befinden müssen, kann bei vorstehendem Gerät die Leitung zwischen Zelle und Relais fast beliebig lang sein,

so daß die Zelle auf dem Dach oder auf der Straße angebracht werden kann. Dämmerungsschalter haben nicht nur für die automatische Straßen-, Schaufenster- und Zugbeleuchtung Bedeutung erlangt, sondern sind von besonderer Wichtigkeit für entfernte und schwer zugängliche Schaltanlagen bei Flugplatzbeleuchtung, Flugstreckenbefeuerung und sonstigen Leuchtfeuern.

2. Lichtschranken und Lichtrelais

Ein sehr großes Anwendungsgebiet der Photozellen wird durch Lichtschrankengeräte erschlossen. Sie zählen Waren aller Art, steuern Signaleinrichtungen, schützen Räume und Gebäude vor Unbefugten. Sie werden überall dort zu Hilfe genommen, wo mechanische Einrichtungen versagen. Im Prinzip sind derartige Lichtschranken sehr einfach. Sie bestehen lediglich aus einem Scheinwerfer, einer Zelle in einem Linsenrohr als Empfänger und einem geeigneten Relais. Eine komplette Schaltanlage mit Scheinwerfer, Photoelement und Fritterrelais ist in Fig. 62 dargestellt. Der Scheinwerfer mit fokusierbarem Paraboloidspiegel ist für Entfernungen von 10 bis 20 m ausreichend. Für größere Entfernungen kommen Scheinwerfer mit Linsenoptik in Anwendung und für sehr große Entfernungen moduliertes Licht und Röhrenverstärkung. H. Thirring (61) konnte mit der bereits in Fig. 56 angegebenen Schaltung die Reichweite von Lichtschranken auf mehr als 10 km erhöhen. Durch Anwendung von Spiegeln kann der Lichtstrahl beliebig gerichtet werden, so daß z. B. für Einbruchssicherungen alle Türen des Raumes durch Lichtschranken geschützt sind.

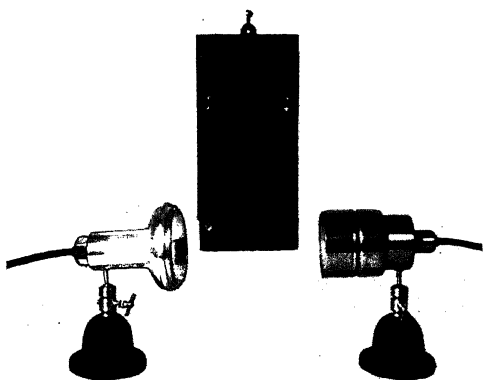



Fig. 62.
Lichtschrankengerät. Nach B. Lange

Aus der Fülle der weiteren Anwendungen sei noch kurz erwähnt: der Fingerschutz an Pressen und Stanzen, die Steuerung von Rolltreppen, die Einschaltung von Schaufenster- und Reklamebeleuchtungen durch vorübergehende Personen, die Anwendung bei War-

nungssignalen, die Steuerung von Werkzeug- und Verpackungsmaschinen, die selbsttätige Betätigung von Türen in Gasthäusern, die Öffnung von Garagentüren, die Sortierung von Produktionsmengen, die Einleitung eines Schneidevorganges in der Papier- und Filmindustrie, die Signalisierung eines Werkstoffdurchhanges zwischen Haspel und Verarbeitungsmaschine und Schutzanlagen bei Aufzügen. Eine interessante Anwendung haben Lichtrelais auch für die Pendelsteuerung bei Präzisionsuhren (Schuler und O. Schmücking) gefunden. Ein Lichtstrahl wirkt in Abhängigkeit von der Pendelstellung auf Photozellen, so daß durch die völlige Entlastung des Pendels von mechanischen Arbeitsleistungen der Idealfall des „freien Pendels" erreicht wird. Auf die Anwendung für Walzblech-Prüfeinrichtungen wurde bereits S. 65 hingewiesen. Auch für die Betätigung der Schere haben Lichtrelais in Walzwerken Anwendung gefunden. Die Lichtstrahlung des Walzgutes wirkt auf die Zelle, sobald dieses an ihr vorüberschießt, und betätigt die Schere.

Lichtschranken können auch so ausgebildet werden, daß keine völlige Unterbrechung des Lichtstrahles erforderlich ist, sondern daß eine Schwächung des Lichtes für die Schaltung ausreicht. Hierauf beruht die Sortierung vorübergleitender Gegenstände nach ihrer Färbung oder die automatische Schaltung der Heizung bei Kaffeeröstern. Nach diesem Prinzip arbeiten auch photoelektrische Rauchdichteanzeiger für Schornsteine und Feuerungsanlagen.

Die Auslösung der Schaltung kann nicht nur durch feste Körper betätigt werden. Es läßt sich auch der Durchgang von Lösungen durch Glasröhren für die Signalisierung ausnutzen. Selbst bei farblosen Flüssigkeiten kann die Lichtbrechung am Meniskus für die Schaltung benutzt werden. So haben A. Reinsch und U. Schmidt eine photoelektrisch gesteuerte Brennstoffmeßeinrichtung mit Photoelementen und Fritterrelais konstruiert.

Lichtrelais eignen sich auch für die automatische Temperaturregelung, indem durch ein Thermoelement ein Spiegelgalvanometer betätigt wird, dessen Lichtzeiger photoelektrisch den Ofenstrom steuert. Durch Anwendung einer Kompensationsschaltung konnten E. Voos und B. Lange (69) bei 1000° eine Regelgenauigkeit von $^1/_{10}{}^0$ erreichen.

Bei den angeführten Beispielen wird durch Photoelemente und Galvanometerrelais (Fritterrelais) eine weitgehende Vereinfachung und Verbilligung gegenüber Alkalizellen mit Röhrenverstärkung erzielt. Hierdurch ist die Möglichkeit für eine vielseitige Anwendung geschaffen, die bei Röhrengeräten bisher stark beschränkt war.

3. Rauchmelder und Generatorschutz

Man kann entstehendes Feuer zwar auch durch die Leuchtkraft der Flamme photoelektrisch signalisieren. Weit schneller erfolgt die Meldung durch den sich bildenden Rauch, da dem Auflodern der Flamme vielfach ein längeres Schwelen unter Rauchentwicklung vorangeht. Da zur Verhütung eines Großbrandes ein möglichst schnelles Erfassen des Brandherdes erforderlich ist, ist es daher

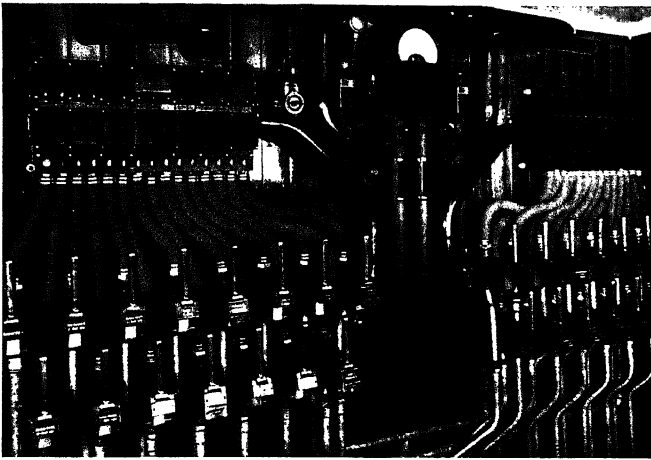



Fig. 63.
Photoelektrischer Rauchmelder mit CO_2-Löscheinrichtung von Walther u. Cie. Montiert auf der Kommandobrücke der „Scharnhorst"

zweckmäßig, die Lichtabsorption des Rauches zur Auslösung der Signale zu benutzen. Hierfür kann man die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Lichtschranken benutzen, derart, daß das Licht des Scheinwerfers durch den auftretenden Rauch geschwächt wird. Hierfür sind allerdings Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Lampenspannung und der Beleuchtungsstärke der Zelle erforderlich. Außerdem wird für den Schutz vieler Räume eine entsprechende Anzahl von Einzelanlagen benötigt. Für den Feuerschutz eines ganzen Gebäudes oder eines Schiffes hat sich daher eine zentralisierte Schutzanlage mit einem Spezialgerät, das mit den zu überwachenden Räumen durch Rohrleitungen verbunden ist, als zweckmäßiger erwiesen. Hierbei wird aus den zu schützenden Räumen dauernd Luft angesaugt und durch das photoelektrische Gerät geleitet. Nach diesem Prinzip

arbeitet der optische Rauchmelder der Firma Walther & Cie., Köln-Dellbrück. Durch dieselben Rohrleitungen kann durch sinnreich konstruierte Ventile Kohlensäure zur sicheren Bekämpfung des Feuers geleitet werden. Der Aufbau einer kompletten Rauchmeldeanlage auf der Kommandobrücke des Schnellschiffes „Scharnhorst" vom NDL. ist in Fig 63 dargestellt. Ein auf dem Oberdeck befindlicher Exhaustor saugt die Luft aus den zu überwachenden Räumen durch das Gerät. Wie ersichtlich, führen die Rohranschlüsse der verschiedenen Räume über die Umschaltventile zu einem von H. HÜBNER konstruierten optischen Melder, bei welchem für jeden Rohranschluß ein Schauglas mit Lampe und Linsenoptik vorgesehen ist, so daß Rauch durch den Tyndalleffekt des seitlich gestreuten Lichtes sichtbar wird. Eine Sammelleitung führt zu dem photoelektrischen Gerät, dessen schematischer Aufbau aus Fig. 64 ersichtlich ist. Im Kopfstück des Gerätes befindet sich eine Glühlampe mit zwei Prismen und Linsen derart, daß die beiden Rauchrohre parallel durchstrahlt werden, ohne daß die Strahlung die Wandung des Gerätes berührt. Die Rauchrohre sind mit Linsen abgeschlossen, die das Licht auf zwei Photoelemente konzentrieren. Die beiden Zellen befinden sich in der bereits mehrfach erwähnten Differenzschaltung und stehen mit dem Kontaktinstrument in Verbindung. Steigt die Lichtabsorption in dem einen Rauchrohr, so betätigt der Differenzphotostrom über das Kontaktinstrument die Feuermeldevorrichtung. Der Ausschlag des Kontaktinstrumentes entspricht der Rauchentwicklung, so daß durch verstellbare Kontaktarme die Empfindlichkeit des Gerätes einstellbar ist. In den Strahlengang der einen Kammer kann ein Prüfstift eingeschoben werden, der etwas Licht abschirmt, wodurch die Empfindlichkeit des Gerätes kontrollierbar ist. Durch eine besondere Relaisschaltung wird erreicht, daß auch bei nur kurzzeitigem Auftreten von Rauch

Fig. 64.
BUCHHOLZ-LANGE-Rauchmeldeapparat.
Vereinfachter Schnitt
durch den Generatorschutz

ein Dauersignal eingeschaltet wird und gleichzeitig die Kontakte des Instrumentes entlastet werden. Um die Verdünnung des Rauches durch die Luft der einzelnen Räume zu verringern, können beide Prüfkammern des Gerätes mit verschiedenen Raumgruppen verbunden werden. Eine noch weitere Steigerung der Meldeempfindlichkeit wird durch den Suchschalter von M. BUCHHOLZ erzielt, der die verschiedenen Räume nacheinander anschließt. Als Beispiel für die erzielbare Empfindlichkeit sei angegeben, daß der beim Ausblasen eines Streichholzes auftretende Rauch eine Auslösung der Signalanlage verursacht.

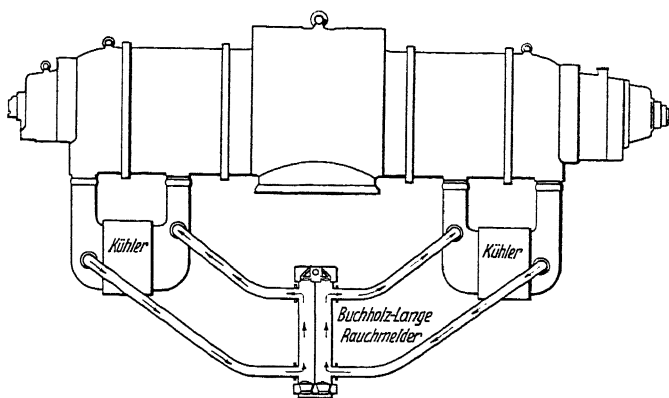



Fig. 65.
BUCHHOLZ-LANGE-Schutz für LJUNGSTRÖM-Generatoren

Das gleiche photoelektrische Gerät kommt auch beim Generatorschutz nach BUCHHOLZ-LANGE zur Verwendung. M. BUCHHOLZ und H. SCHWENKHAGEN (70) haben nachgewiesen, daß beim Transformator und auch beim Generator jede elektrische Störung eine Rauchgasentwicklung des Isoliermaterials hervorruft. Bei Öltransformatoren wird diese Gasentwicklung zur Betätigung eines Schaltorgans durch die aufsteigenden Gasblasen benutzt. Beim Generatorschutz erfolgt die Signalisierung auf photoelektrischem Wege durch die Lichtabsorption der Rauchgase. Der Generatorschutz ist besonders für kreislaufgekühlte Generatoren geeignet, da hier die Gewähr besteht, daß der Rauch das Meldegerät durchströmt. Der Anschluß des photoelektrischen Gerätes an einen LJUNGSTRÖM-Generator ist aus Fig. 65 ersichtlich. Bei einfachen Generatoren kann der Schutz auch in die Kaltluftkammer eingebaut werden. Das Gerät vergleicht in den beiden Rauchrohren die Generatorluft mit reiner Luft oder bei

LJUNGSTRÖM-Aggregaten die Luft beider Teilgeneratoren. Bei einer Trübung der Luft ändert sich die Beleuchtungsstärke, und der Differenzphotostrom betätigt das Kontaktinstrument, so daß über ein Zwischenrelais die Auslösung der Feldschwächungseinrichtung und des Generatorschalters erfolgt. Fig. 66 zeigt die Schalttafel einer derartigen Generatorschutzanlage für ein LJUNGSTRÖM-Aggregat.

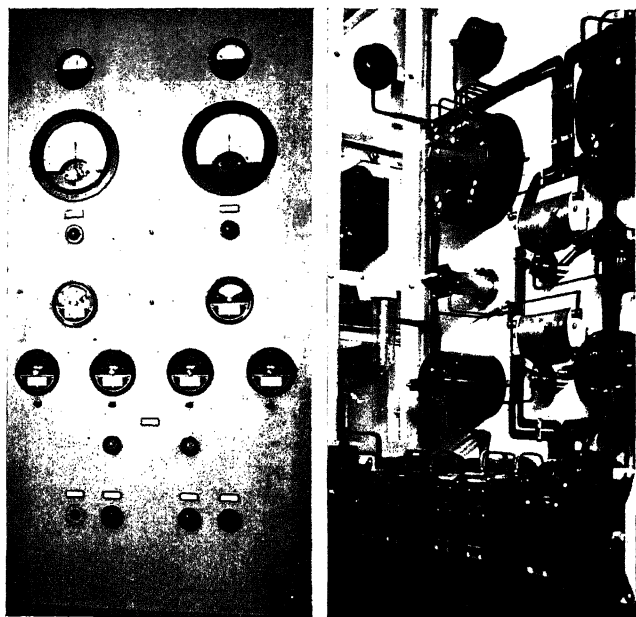



Fig. 66.
Photoelektrischer Generatorschutz. Nach BUCHHOLZ-LANGE.
Vorder- und Rückseite der Schalttafel. Kraftwerk Gumbinnen

4. Optische Zugsicherung

Die Beispiele für die Anwendung der Photoelemente als technisches Schaltorgan ließen sich stark vermehren. Wir wollen uns jedoch abschließend nur noch mit einem Anwendungsgebiet beschäftigen, das nicht nur durch seine allgemeine Bedeutung interessiert, sondern das auch ein Musterbeispiel für die erfolgreiche Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten darstellt. Bei der optischen Zugsicherung liegt menschlich bewertet eine hohe Aufgabe vor. Die Photozelle unterstützt die nicht unfehlbare Wachsamkeit des menschlichen Auges und dient somit dem Schutz von Eigentum und Leben. Es wurde daher

an der Lösung dieser Aufgabe von den hervorragendsten Stellen des Staates und der Industrie gearbeitet. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit dem System der deutschen Reichsbahn von Dr. Bäseler unter Mitwirkung von Zeiß erzielt.

Bevor wir das System der optischen Zugsicherung (Opsi) näher beschreiben, wollen wir uns zuvor die verschiedenen an eine derartige Einrichtung zu stellenden Anforderungen vergegenwärtigen. Die Lösung der Aufgabe könnte auf den ersten Blick einfach erscheinen, etwa derart, daß am Orte des Haltesignals ein Scheinwerfer aufgestellt wird, der über ein auf dem Zug befindliches Relais die Zugbremse auslöst. Man muß jedoch berücksichtigen, daß ein in schneller Fahrt befindlicher Zug einen Bremsweg von mehr als $^1/_2$ km hat. Es sind daher Vorsignale erforderlich, die bei drohender Gefahr eine Verlangsamung der Zuggeschwindigkeit herbeiführen. Es ergibt sich somit als erste Forderung, zwei verschiedene Signale photoelektrisch zu übermitteln für die Bremsung und für die Geschwindigkeitsverminderung. Eine zweite wichtige Anforderung ist, daß das Tages- oder Sonnenlicht keine Fehlauslösung bewirkt. Weiterhin besteht die Schwierigkeit, daß die Signalanlage vielfach auf freier Strecke weit vom Lichtnetz entfernt ist und daher kein Strom für den Betrieb eines Scheinwerfers zur Verfügung steht. Die gesamte Signalanlage muß daher auf dem Zug untergebracht werden derart, daß die Auslösung lediglich durch Spiegel von den Signalmasten aus übertragen wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß eine kleine Verschiebung der Spiegel keinen Einfluß haben darf. Als letzte, aber grundlegende Anforderung erwähnen wir noch die Betriebssicherheit und Stoßfestigkeit der ganzen Anlage und die Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse. Wir wollen nunmehr sehen, wie diese verschiedenen Bedingungen gelöst wurden.

Der Einfluß des Tageslichtes konnte durch Wechsellicht ausgeschaltet werden, das durch eine mit Preßluft angetriebene Lochscheibe erzeugt wird. Durch einen Transformator oder Kondensator im Eingang des Verstärkers wird nach der auf S. 49 dargestellten Schaltung der Einfluß des Tageslichtes völlig ausgeschaltet und gleichzeitig eine hohe Empfindlichkeit erzielt. Von ausschlaggebender Bedeutung erwies sich weiterhin die Anwendung eines Tripelspiegels für die Reflexion des Scheinwerferlichtes. Ein derartiger Spiegel besteht aus einer dreiseitigen Glaspyramide, deren Seitenflächen das Licht durch dreifache Reflexion annähernd parallel zur Einfallsrichtung zurückwerfen und zwar auch bei etwas schiefer Lage, so daß kleine

Verschiebungen der Signalmaste ohne Einfluß sind. Mit dem Tripelspiegel wird aber auch die Übermittlung verschiedener Signale ermöglicht. Der Tripelspiegel zerlegt nämlich das auffallende Licht in zwei Strahlen, die sich verschieben, wenn der Tripelspiegel um seine senkrechte Achse gedreht wird. Durch verschiedene Winkelstellung des Spiegels kann man somit verschiedene Empfangsstellen anzielen und über mehrere Zellen verschiedene Signale auslösen. In dieser einfachen Richtfähigkeit der zurückgeworfenen Strahlen durch ein und dasselbe Streckengerät liegt die einzigartige Vielseitigkeit in seinen Anwendungsmöglichkeiten begründet.

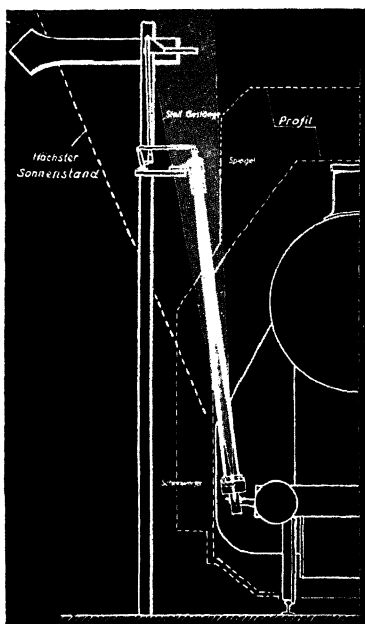



Fig. 67.
Optische Zugsicherung
der Deutschen Reichsbahn

Die Anordnung des Scheinwerfers an der Lokomotive und des Spiegels am Signalmast und der Strahlengang sind aus der schematischen Fig. 67 ersichtlich. Je nach Stellung des Signals und Drehung des Spiegels kann ein Vorsignal ausgelöst oder aber die Zugbremse automatisch betätigt werden. In Verbindung mit einem Tachometer läßt sich auch eine automatische Geschwindigkeitsregelung erzielen.

Für die zuletzt aufgestellte Forderung der Konstanz, Unabhängigkeit von Witterungseinflüssen und Bruchsicherheit erwiesen sich die Selen-Kondensatorzelle von H. Thirring (71) und Photoelemente als am geeignetsten. Ausschlaggebend war hierbei auch, daß die letzteren Zellen keine hohe Vorspannung benötigen, die auf der Lokomotive nicht zur Verfügung steht. Das Beispiel der optischen Zugsicherung erscheint jedoch auch noch in anderer Beziehung bemerkenswert. Durch Anwendung zweier Mittel, nämlich des Wechsellichtes und des Tripelspiegels, werden nicht nur zwei Sonderwirkungen erzielt, sondern eine ganze Anzahl weiterer Vorteile, so daß die technische Wirkung potenziert von der Anzahl der an und für sich bekannten Einzelwirkungen abhängt.

Bäseler (72) weist darauf hin, daß eine derartige lichtelektrische Einrichtung auch zur Sicherung von Bahnübergängen und zur Verkehrsregelung in Straßen benutzt werden kann, wobei die einzelnen Fahrzeuge mit Tripelspiegeln ausgerüstet werden. Er beschreibt auch eine Laufkrananlage mit photoelektrischer Schaltanlage und Scheinwerfer derart, daß jeder Arbeiter durch einen kleinen Tripelspiegel den Kran lenken kann. Befestigt man den Spiegel mit einem Stirnband am Kopf, so kann sogar ohne Unterbrechung der Handarbeit lediglich durch Kopfnicken in bestimmter Richtung die Bewegung des Kranes gelenkt werden.

Gegenwärtig sind wir aber von einer solchen vielseitigen Anwendung der Photoelemente noch weit entfernt und viele werden zuvor lernen müssen, mit photoelektrischen Schaltvorrichtungen geläufig umzugehen. Es scheint jedoch die Zeit bevorzustehen, wo Photozellen ebenso wie jetzt Verstärkerröhren und Radioapparate ein beliebtes Experimentiergerät werden. Wenn es aber einmal so weit ist, dann haben wir Hände genug, die mit photoelektrischen Schaltanlagen umzugehen verstehen; dann könnten wir photoelektrische Geräte auch leicht im großen einbauen, betreiben und unterhalten. Gerade die Photoelemente erscheinen wegen ihrer einfachen und übersichtlichen Wirkungsweise geeignet, uns zu diesem Ziele zu führen.

Kapitel VIII

Anwendung in verschiedenen Arbeitsgebieten

In den vorangehenden Kapiteln haben wir die einzelnen Meß- und Schaltgeräte gesondert beschrieben. Im Schlußkapitel wollen wir eine kurze Zusammenstellung über die Anwendbarkeit der photoelektrischen Geräte für verschiedene Arbeitsgebiete geben.

1. Chemie

Die Hauptanwendung der Photoelemente besteht hier für kolorimetrische Messungen zur schnellen Bestimmung des Gehaltes einer gefärbten Lösung oder zur Kontrolle eines Reaktionsvorganges. Eisen, Mangan und Titan hat man bereits früher mit optischen Kolorimetern bestimmt. Über die Ausführung derartiger Bestimmungen mit dem lichtelektrischen Kolorimeter haben M. Bendig und H. Hirschmüller (73) berichtet. Auch über die kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure sind ältere Arbeiten von Gericke (74) bekannt.

CH. ZINZADZE (75) hat hierfür eine Methode speziell für das lichtelektrische Kolorimeter unter Anwendung eines Molybdänblaureagenzes angegeben. Hiermit gelingt die Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart von Silizium, Arsenik, Eisen und Nitraten. Das gleiche Reagens benutzt ZINZADZE auch für die Bestimmung von Arsenik in phosphorfreien Lösungen. Über die Bestimmung von Kieselsäure neben Phosphorsäure mit Ammonmolybdat und Zitratlösung berichtet M. CERNY (76). Eine andere Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde von C. FISKE und J. SUBBAROW (77) angegeben und von F. ROTHSCHILD (78) für kolorimetrische Messungen angewandt. Über die Bestimmung von Quecksilber mit Berlinerblau als Indikator berichtet R. UZEL (79). Die Frage der Anwendbarkeit des Natriumrhodizonats als Indikator für die Bestimmung von Sulfationen in Säuregemischen hat M. N. MARUSCHKIN (80) erörtert. Wismut läßt sich mit Cinchoninjodid bestimmen. Schwefelchlorür gibt nach Angaben von A. CASTIGLIONI (81) mit Ammoniak eine violette Färbung, die sich für kolorimetrische Bestimmungen eignet. Über die Bestimmung von Methylenblau, Chinolingelb und Eosinrot berichten K. YAMAMOTO und M. ABE (82). Die Bestimmung einer Laktoflavinlösung (Vitamin B) gelingt F. H. COHEN (83) durch Messung der mit UV erregten Fluoreszenzstrahlung. Über eine in der Nahrungsmittelchemie wichtige Bestimmung der Chlorogensäure im Kaffee berichtet C. GRIEBEL (84). Nitratbestimmungen werden mit NESSLER's Reagenz ausgeführt. Über derartige Bestimmungen im Seewasser berichtet K. KRAMER (85). Durch Zusatz eines Schutzkolloids (Gummigatti) wird verhindert, daß der feine Niederschlag ausflockt. Nach Arbeiten von E. und K. NAUMANN (86) empfiehlt sich die Anwendung eines derartigen Schutzkolloides auch bei der Bestimmung von Barium und Blei. NAUMANN beschreibt auch die Anwendung des lichtelektrischen Kolorimeters für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Eisen und Mangan im Wasser und gibt Methoden für die kolorimetrische Bestimmung von Phenol und Aluminium (87) an. Ausführliche Methoden von Leichtmetalluntersuchungen auf Kupfer, Mangan, Silicium, Eisen werden in einem Bericht der deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt von H. PAUSCHARDT und R. BAUER beschrieben. Über die Anwendung des lichtelektrischen Kolorimeters in der Zuckerindustrie berichten A. BRUCKNER und BECKER (88). Auf kolorimetrische Methoden für p_H-Bestimmungen weist W. KORDATZKI (89) hin.

Das lichtelektrische Kolorimeter eignet sich auch für die Messung

sehr geringer Trübungen. So konnten A. WILLER und E. HEINEMANN (90) Untersuchungen über Schwebestoffe im Haffwasser machen und hierdurch ihren Einfluß auf die Haffkrankheit untersuchen. Für die laufende Überwachung von Trinkwasser und Abwasser dient das photoelektrische Durchflußkolorimeter.

Photoelektrische Schaltgeräte haben Anwendung gefunden für die automatische Kontrolle des Manometerstandes und für eine selbständige Druckregelung. Lichtrelais werden benutzt für die Zählung von Tabletten und sonstigen Packungen, die auf laufenden Bändern vorbeigleiten, auch für die automatische Sortierung gefärbter Substanzen.

Für Zellstoffabriken, Färbereien, Webereien sind lichtelektrische Reflexionsmessungen wichtig. So berichtet H. FREYTAG (91) über Messungen in der Textilphotochemie. Messungen in der Keramik wurden von H. HARKORT (51) ausgeführt. Photoelektrische Untersuchungen in der Waschtechnik hat M. MENGERINGHAUSEN (52) durchgeführt. Weiterhin ist auch die Bestimmung der Lichtmengen mit Registrier- oder Zählgeräten für Ausbleichversuche [H. SOMMER und F. JACOBY (28)] oder für photochemische Arbeiten bedeutungsvoll. Eine zusammenfassende Darstellung über die Anwendung photoelektrischer Apparate in der Chemie hat B. LANGE (46) gegeben.

2. Physik

Da die spektrale Empfindlichkeit der Photoelemente vom Ultraroten über das UV bis ins Röntgengebiet reicht, ergibt sich hieraus eine Anwendbarkeit für alle Arten von Strahlungsmessungen. Auch für die Bestimmung der spektralen Absorption in Verbindung mit Monochromatoren erwiesen sich Photoelemente als sehr geeignet (vgl. S. 43). Besonders einfach gestaltet sich die Ausmessung von Spektralaufnahmen mit Mikroskop und Spaltokular (S. 39) oder mit einem lichtelektrischen Mikrophotometer (S. 40). Neu ist die Anwendung der Photoelemente für empfindliche Gleichstromverstärker.

Besonders vorteilhaft ist auch die Anwendung von Photoelementen für Demonstrationsversuche im physikalischen Unterricht. So lassen sich die Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke von der Entfernung, das Reflexionsgesetz, das Kosinusgesetz, die Lichtabsorption, die Energieverteilung im Spektrum und viele andere Gesetzmäßigkeiten mit Photoelementen eindrucksvoll veranschaulichen. Selbst

komplizierte Vorgänge wie die vektorielle Abhängigkeit der Reflexion und Absorption in der Metalloptik lassen sich mit einer von L. BERGMANN (92) beschriebenen Versuchsanordnung im größeren Auditorium demonstrieren.

3. Astronomie

Durch die grundlegenden Arbeiten von P. GUTHNICK (93) hat die Anwendung der Photozellen in der Astronomie eine immer größere Bedeutung gewonnen für die Durchgangsbestimmung von Sternen, für die Sternphotometrie und die photoelektrische Ausmessung von Sternaufnahmen. Besonders für letztere Zwecke eignen sich Photoelemente z. B. unter Anwendung eines Mikroskops mit Spaltokular und des Multiflexgalvanometers. Für die Photometrierung der Sterne sind Photoelemente nur bedingt verwendbar. Die höchste Stromempfindlichkeit der Galvanometer ist etwa 10^{-12} A/Skt. Hiermit sind Beleuchtungsstärken bis etwa 10^{-6} Lux meßbar. Da bei Alkalizellen ebenso wie bei der photographischen Platte zeitlich integrierende Methoden anwendbar sind, z. B. die Bestimmung der Aufladezeit eines Elektrometers, kommt man hiermit wesentlich weiter. Nach K. O. KIEPENHEUER (94) ist es sogar möglich, im violetten und roten Spektralgebiet die Empfindlichkeit des Auges wesentlich zu übertreffen. Hinzu kommt noch, daß die meßbare Helligkeitsdifferenz, die Unterschiedsschwelle (Gradation), bei photoelektrischen Photometern größer ist als bei visuellen, da das Auge ebenso wie die photographische Platte Helligkeiten logarithmisch bewertet (FECHNERsches Gesetz), während der Photostrom linear von der Helligkeit abhängt. Für die Messung von Mondlicht und für die Bestimmung des Himmellichtes sind dagegen Photometer mit Photoelementen (vgl. S. 22) wegen der einfachen Meßanordnung sehr geeignet.

4. Bioklimatologie und Meteorologie

Auf die besondere Bedeutung einfacher photoelektrischer Beleuchtungsmesser für bioklimatische und meteorologische Untersuchungen hat W. SCHMIDT (95) in verschiedenen Arbeiten hingewiesen. Durch Anwendung des PETTERSSON-Filters (S. 19) ist es möglich, Beleuchtungsstärken bis 100000 Lux zu messen und auch zu registrieren. Ausführliche Untersuchungen über die Bedeutung der Beleuchtungsstärke für das Pflanzenwachstum wurden von F. SCHULZ (96) ausgeführt, während O. H. VOLK (97) über die Lichtverhältnisse in Wäldern und Weinbergen gearbeitet hat.

5. Ozeanographie und Limnologie

Führer auf dem Gebiet der submarinen Lichtmessungen waren seit 1923 H. H. POOLE und W. R. G. ATKINS (98), welche anfangs mit Alkalizellen, später auch mit Photoelementen die Methodik dieser Messungen begründet und entwickelt haben und zahlreiche Messungen im offenen Meer ausführten. Im nordostpazifischen Küstengebiet haben E. A. WILLIAMS und C. A. UTTERBACK (99) die Intensität des submarinen Tageslichtes zu verschiedenen Jahreszeiten mit Photoelementen und verschiedenen Lichtfiltern gemessen. Im skandinavischen Küstenmeer und in der Ostsee haben H. PETTERSSON (100) und PETTERSSON und LANDBERG (23) Messungen ausgeführt und das submarine Tageslicht in einem Bohusländschen Fjord während längerer Zeit registriert. Dieselben Autoren haben zusammen mit H. HÖGLUND (101) Kulturversuche im Phytoplankton ausgeführt, wobei ein mit den Kulturen im Fjordwasser versenktes Photoelement dazu diente, die Anordnung durch Auf- und Abwärtsbewegung bei konstanter Beleuchtung zu halten.

Um genauere, vom variierenden Tageslicht unabhängige Messungen der Durchsichtigkeit und der Lichtstreuung des Meerwassers auszuführen, hat H. PETTERSSON (100) besondere Instrumente konstruiert[1]), die eine elektrische Lampe enthalten, deren Strahlung eine 2 m starke Wassersäule durchsetzt und mit einem Photoelement gemessen wird. PETTERSSON hat Messungen mit diesen Geräten bis zu einer maximalen Tiefe von 500 m ausgeführt. Messungen in Seen wurden von O. ECKEL (102) ausgeführt.

6. Medizin

In der modernen Medizin haben physikalisch-chemische Arbeitsmethoden weitgehend Eingang gefunden. Die im ersten Abschnitt erwähnten Anwendungen in der Chemie sind daher auch für medizinische Untersuchungen wichtig geworden. Bei Reihenuntersuchungen bietet die Anwendung eines lichtelektrischen Kolorimeters mit Einsatz für Reagenzgläser (S. 50) Vorteile. Die Anwendung von Photoelementen hat jedoch zur Entwicklung völlig neuer Untersuchungsmethoden in der medizinischen Forschung geführt. So wurde von K. KRAMER (103) ein Verfahren zur fortlaufenden Messung des Sauerstoffgehaltes in strömendem Blut an uneröffneten Gefäßen entwickelt. Hiernach wird die Lichtabsorption des Blutes in der Vene mit einem

[1]) Hersteller: S. E. HÄGGSTRAND, Vasagatan 15, Göteborg 3, Sweden.

Photoelement dauernd registriert. Da die Absorption jedoch von der Zahl der Erythrozyten und vom Sauerstoffgehalt abhängt, muß der Hämoglobingehalt bekannt sein. Nach dem Verfahren von MATTHES (104) wird daher die Absorption im roten und grünen Spektralbereich gemessen und hieraus der Hämoglobingehalt und der Sauerstoffgehalt ermittelt. H. NETTER und S. L. ORSKOV (105) beschreiben ein Verfahren zur Registrierung der Hämolyse mit Photoelementen. Die letzten Autoren weisen auch auf die Anwendung der Photoelemente zur Demonstration der Reizwirkung schnell ansteigender Ströme hin. Verbindet man ein Photoelement direkt mit den Reizelektroden, so zuckt bei schnellem Verdunkeln der Zelle das Nervenmuskelpräparat. Ausführliche Untersuchungen hierüber verdanken wir L. NICOLAI (106), der unter Anwendung einer rotierenden Zackenscheibe mit verschiedenen Ausschnitten genaue Angaben über die Lichtstromformung macht. Neue Untersuchungen über die Bestimmung der Farbe von Zahnzementen mit dem lichtelektrischen Kolorimeter wurden von F. SCHOENBECK und E. CZAPP (107) ausgeführt.

7. Elektrotechnik

Durch Anwendung der Photozellen für Bildtelegraphie, Fernsehen und Tonfilm konnten der Elektrotechnik in den letzten Jahren neue Arbeitsgebiete erschlossen werden, die weit über den Kreis der Fachwissenschaft hinaus ein allgemeines Interesse gefunden haben. Da hierbei jedoch stets eine Röhrenverstärkung der kleinen Photoströme und hohe Trägheitslosigkeit erforderlich sind, haben fast ausschließlich Alkalizellen und Photowiderstände Anwendung gefunden. Nach Arbeiten von J. H. ROSE (108) kann durch Anwendung einer Selbstinduktion im Gitterkreis der Eingangsröhre eine wesentliche Verbesserung des Frequenzganges erzielt werden, so daß Photoelemente auch bereits im Tonfilm Anwendung gefunden haben.

Aussichtsreich erscheint die Anwendung von Photoelementen für Filmgrammophone mit Cellophanfilm nach dem Diazoverfahren, der besonders fein und kornlos herstellbar ist. In Verbindung mit einem Radiogerät geben diese Filmgrammophone eine bessere Klangwiedergabe als die Plattengeräte und ermöglichen die Wiedergabe längerer Stücke ohne Unterbrechung mit kleinen Filmrollen.

Von hervorragender Bedeutung ist die Anwendung der Photoelemente für Beleuchtungsmessungen. Während derartige Messungen

früher nur mit komplizierten optischen Geräten von Beleuchtungstechnikern ausgeführt wurden, sind, wie wir in Kapitel II zeigten, Beleuchtungsmessungen mit Photoelementen so einfach geworden, daß sie jedem Elektrofachmann ebenso geläufig wie Strom- und Spannungsmessungen geworden sind. Ein neues Anwendungsgebiet für photoelektrische Beleuchtungsmessungen ist von M. v. ARDENNE (109) für die Untersuchung der Licht-Stromcharakteristik BRAUNscher Röhren erschlossen worden. Diese Röhren eignen sich auch in Verbindung mit einem Spezialverstärker nach M. v. ARDENNE (110) für oszillographische Untersuchungen im Bereich von 0,2—3 · 10^6 Hz.

Steigende Bedeutung erlangen in der Elektrotechnik auch die photoelektrischen Schalt- und Signalgeräte, wie es bereits für den Dämmerungsschalter (S. 70) und Generatorschutz (S. 75) gezeigt wurde. Von den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten erwähnen wir nur noch die photoelektrische Synchronisiereinrichtung von STERZEL. Die zu synchronisierenden Spannungen wirken auf einen Drehspiegel, so daß derselbe im Takte der Wechselspannung schwingt. Ein Lichtstrahl fällt über diesen Spiegel auf einen zweiten, der um eine vertikale Achse schwingt. Sind beide Netze synchron, so fällt der reflektierte Lichtstrahl durch eine Lochblende auf eine Photozelle und löst den Schaltvorgang aus.

8. Photoelemente als Energiequelle

Es ist eigentlich erstaunlich, daß die ungeheure Sonnenenergie, die unsere Erde täglich empfängt, nicht technisch ausgenutzt wird oder genauer gesagt, in andere Energieform umgewandelt wird. Noch erstaunlicher ist es aber, daß wir das Licht, dessen elektromagnetische Natur wir seit Jahrzehnten erkannt haben und dessen Feldstärke einige Volt pro Zentimeter beträgt, nicht in nutzbare elektrische Energie umwandeln und den Verschiebungsstrom des Lichtes in einen elektrischen Leitungsstrom überführen. Die pro Quadratmeter eingestrahlte Sonnenenergie beträgt nahezu 1 PS und die einer Fläche von der Größe des Bodensees entsprechende Sonnenenergie würde bei verlüstloser Umwandlung in elektrische Energie den gesamten Weltbedarf decken. Es ist daher verständlich, daß die Möglichkeit einer direkten Umwandlung des Lichtes in elektrischen Strom durch Photoelemente großes Interesse erregte, da hierdurch eine Verwirklichung des alten Traumes von einem Sonnenkraftwerk möglich schien. Es hat daher nicht an Berichten gefehlt, in denen die kleinen

Zählermotoren (vgl. S. 25), die bei Belichtung der Photoelemente arbeiten, als Sonnenmotoren bezeichnet wurden und in denen Berechnungen über die erforderliche Größe und Kosten von Sonnenkraftwerken mit Photozellen angestellt wurden. In Amerika hat man auch bereits Zellenaggregate großer Oberflächen zusammengestellt, deren elektrische Leistung zum Betrieb kleiner Glühlämpchen ausreicht. Die auf S. 8 angegebenen Daten über die Leistung der Photoelemente zeigen jedoch, daß wir mit einem Wirkungsgrad von nur etwa 1% von einer nutzbaren Verwertung noch weit entfernt sind. Vorerst müssen wir uns damit begnügen, Photoelemente für Meß- und Schaltzwecke zu verwenden. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß mit den hier erwähnten Tatsachen die Beziehungen zwischen Licht und Elektrizität erschöpft sind. Vielleicht wird in späteren Jahren gerade dieser Zusammenhang zwischen Elektrizität und Licht von allergrößtem Interesse sein.

Literaturverzeichnis

1. B. LANGE, *Phys. Ztschr.* **31** (1930), 964—696; *Naturwiss.* 18 (1930), 917.
2. H. TEICHMANN, *Naturwiss.* 18 (1930), 867; B. LANGE, *Naturwiss.* 18 (1930), 917.
3. P. R. GLEASON, *Rev. of Scient. Instr.* **3** (1932), 556—560.
4. A. v. HILL, *Journ. Scient. Instr.* 8 (1931), 262.
5. L. BERGMANN, *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 688—690.
6. W. KLUGE u. H. BRIEBRECHER, *Z. techn. Phys.* **14** (1933), 533—538.
7. C. H. BARTLETT, *Rev. of Scient. Instr.* **3** (1932), 543—555.
8. L. A. WOOD, *Rev. of Scient. Instr.* **6** (1935), 196—201.
9. W. SCHOTTKY, *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 833—842.
10. K. SCHARF u. O. WEINBAUM, *Z. Physik* 80 (1933), 465—482.
11. W. GRUNDMANN u. L. KASSNER, *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 16—20.
12. R. SEWIG, *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 564—565.
13. L. BERGMANN, *Phys. Ztschr.* **95** (1934), 450—452.
14. E. LUX, Diskussionsbemerkung; vgl. A. DRESLER, *Licht u. Lampe* **21** (1932), 211—214.
15. R. SEWIG u. W. VAILLANT, *Das Licht* 4 (1934), 57—58.
16. R. DAVIS u. K. GIBSON, Miscellaneous Publication. Bureau of Standards, Nr. 114.
17. H. KREFFT, *Das Licht* 2 (1932), 203—206.
18. C. E. FRITTS, *La Lumière Electrique* **15** (1885), 226—231.
19. A. DRESLER, *Das Licht* **3** (1933), 41—43.
20. O. H. KNOLL, *Das Licht* 5 (1935), 167—172.
21. B. LANGE, *Z. Instrumentenk.* **53** (1933), 344—349 u. 379—387.
22. J. RIECK, *Das Licht* 5 (1935), 131—132.
23. H. PETTERSSON and S. LANDBERG, *Nature* **133**, 102; *Medd. Ocean Inst.* Göteborg 1934, Nr. 6, Serien-Bd. **3**.
24. *Reichsgesetzblatt* **1934**, Nr. 112, 882—883.
25. B. LANGE, *V. E. I. Fachzeitschrift* **13** (1935), 969—971, 1028; *Der Elektromarkt*, Pößneck **1935**, Nr. 50, 29—30.
26. L. BLOCH, *Licht und Lampe* **20** (1931), 179.

26a. L. W. POLLAK u. F. FUCHS, *Strahlentherapie* **54** (1935), 138—155 u. *Gerlands Beiträge zur Geophysik* 1936.

27. M. PIRANI u. R. ROMPE, *Naturwiss.* **24** (1936), 142.
28. H. SOMMER u. F. JACOBY, *Melliand Textilberichte* 4 (1932), 1—2.
29. W. ARNDT, Raumbeleuchtungstechnik. Berlin 1932.
30. Mitteilung aus dem Tungsram Forschungslaboratorium. *Das Licht* 4 (1934), 155—156.

31. HIEPE, *Das Licht* **4** (1934), 153—154.
32. B. LANGE, *Archiv f. techn. Messen* **1934**, V 434—4; *Photogr. Industrie* **1933**, 816—818.
33. B. LANGE, *Phys. Ztschr.* **31** (1930), 964—969.
34. FR. GOOS u. P. KOCH, *Z. Physik* **44** (1927), 855; *Z. techn. Phys.* **16** (1935), 122—123.
35. H. v. OEHMKE, *Z. techn. Phys.* **15** (1934), 72—74.
36. J. LEHNER, *Fortschr. Röntgenstr.* **50** (1934), 170—174.
37. B. LANGE, *Z. techn. Phys.* **12** (1932), 600—606; *Kinotechn.* **16** (1934), 111—117.
38. W. BÜSSEM u. B. LANGE, *Z. Kristallogr.* **82** (1932), 474—476.
39. J. EGGERT u. A. KÜSTER, *Kinotechn.* **16** (1934), 127 und Band IV der Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der photographischen Abteilung, Agfa **1934**, 49—57. Verlag von S. Hirzel, Leipzig.
40. B. LANGE, *Sprechsaal* **1932**, Nr. 14—16.
41. H. HAMAKER u. F. W. BEETZHOLD, *Physica* **1** (1933), 119—122.
42. B. LANGE u. C. SCHUSTERIUS, *Z. phys. Chem.* A **159** (1932), 295—302 und 303—305.
43. B. LANGE, *Z. phys. Chem.* A **159** (1932), 277—294; *Z. Instrumentenk.* **53** (1933), 344—349 u. 379—387.
44. B. LANGE u. W. EITEL, *Mineralogische u. Petrographische Mitteilungen* **41** (1931), 435—452.
45. TH. W. SCHMIDT, *Z. Instrumentenk.* **55** (1935), 336—346 u. 357—367.
46. B. LANGE, *Die chemische Fabrik* **5** (1932), 457; **8** (1935), 31—35.
47. L. A. WOOD, *Rev. of Scient. Instr.* **5** (1934), 295—299.
48. G. A. SHOOK u. B. J. SCRIVENER, *Rev. of Scient. Instr.* **3** (1932), 553—555.
49. H. GEFFKEN, H. RICHTER u. J. WINCKELMANN, Die lichtempfindliche Zelle als technisches Steuerorgan. Berlin-Tempelhof 1933 S. 199 u. 248.
50. L. KÖRÖS, *Elektrotechn. Z.* **50** (1929), 22 u. 786; L. KÖRÖS u. R. SEIDELBACH, *Elektrisches Nachrichtenwesen* **12** (1934), 2 u. 75.
51. H. HARKORT, *Sprechsaal* **68** (1935), 17—19.
52. M. MENGERINGHAUSEN, *V. D. J. Ztschr.* **80** (1936), 149.
53. L. BERGMANN, *Z. techn. Phys.* **14** (1933), 157—158.
54. F. LÖHLE, *Z. techn. Phys.* **16** (1935), 73—76.
55. L. BERGMANN u. L. KRÜGEL, *Phys. Ztschr.* **35** (1934), 177—179.
56. J. STANEK, *Archiv techn. Mess.* **4** (1935), J 713.
57. L. BERGMANN, *Z. techn. Phys.* **13** (1932), 568—573.
58. F. TUCZEK, *Elektrotechn. Z.* **57** (1936), 141—145.
59. E. BUSSE u. P. GÖRLICH, *V. D. J. Ztschr.* **78** (1934), 1386—1387.
60. A. DRESLER, *Licht u. Lampe* **21** (1932), 35—38 u. 211—214.
61. H. THIRRING, D.R.P. 396846, Heerestechnik, Bd. 8. 1930. Nr. 9.
62. FR. MÜLLER u. W. DÜRICHEN, *Z. Physik* **95** (1935), 66—71; *Z. Elektrochem.* **41** (1935), 559—563. Zusammenfassender Bericht ebenda **42** (1936), 32—43.
63. A. GLASER, *Z. techn. Phys.* **13** (1932), 549—558.
64. K. JOHANNSEN, *Elektrotechn. Z.* **57** (1936), 150—152.
65. L. BERGMANN u. H. FRICKE, *Z. Fernmeldetechn.* **14** (1933), 151.

66. W. MOLL u. H. BURGER, *Phil. Mag.* 1 (September 1925); *Z. Physik* **34** (1935), 109.
67. H. SELL, *Archiv techn. Mess.* **4** (1934), Z. 64—1; *Z. techn. Phys.* **13** (1932), 320; **14** (1934), 113.
68. L. BERGMANN, *Phys. Ztschr.* **32** (1931), 668—690.
69. B. LANGE u. E. VOOS, *Z. techn. Phys.* **15** (1934), 323—326.
70. H. SCHWENKHAGEN, *Elektrotechn. Z.* **50** (1929), 1649.
71. H. THIRRING, *Proc. Phys. Soc.* **39** (1926), 97; *Phys. Ztschr.* **21**, 67—73; *Z. techn. Phys.* **3** (1922), 118—120; *Forsch. u. Fortschr.* **3** (1927), 90--91.
72. BÄSELER, *Z. Ver. dtsch. Eisenbahnverwaltung* **1932**, Nr. 34.
73. M. BENDIG u. H. HIRSCHMÜLLER, *Z. analyt. Chem.* **92** (1933), 1—7.
74. GERICKE, *Die Phosphorsäure* **1** (1931), 215.
75. CH. ZINZADZE, *Industrial and Engineering Chemistry* **7** (1935), 227, 230 u. 280.
76. M. CERNY, *Chem. Obsor.* **9** (1934), 121, 138.
77. C. FISKE u. J. SUBBAROW, *Z. f. analyt. Chem.* **85** (1931), 110.
78. F. ROTHSCHILD, *Helv. Chemica Acta* **18** (1935), 345.
79. R. UZEL, *Cobl. Trav. chim. Tschechoslovaquic* **6** (1934), 302; *Chem. Zbl.* **106**, I (1935), 2051.
80. M. N. MARUSCHKIN, *Chem. Journ. angew. Chem. (russ.)* **6** (1934), 951; *Chem. Zbl.* **106**, I (1935), 275.
81. A. CASTIGLIONI, *Annali Chem. Appl.* **24** (1934), 279; *Chem. Zbl.* **106**, I (1935), 599.
82. K. YAMAMOTO u. M. ABE, *Mem. Fab. Sci. Eng. Wascda Univ.* Nr. 11, 14 (1934), *Chem. Zbl.* **106**, I (1935), 754.
83. F. H. COHEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **54** (1935), 133.
84. C. GRIEBEL, *Z. Unters. d. Lebensmittel* **67** (1934), 452—456.
85. K. KRAMER, *Wschr. Aquarien- u. Terrarienkunde* **1935**, H. 17—20.
86. E. u. K. NAUMANN, *Z. analyt. Chem.* **97** (1934), 81—86.
87. E. NAUMANN, *Chemiker-Z.* **57** (1933), 315.
88. BRUCKNER u. BECKER, *Deutsche Zuckerindustrie* **59** (1934), 712.
89. W. KORDATZKI, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung. München 1935. S. 151—152.
90. A. WILLER u. E. HEINEMANN, *Forsch. u. Fortschr.* **9** (1933), 34, 490; E. HEINEMANN, Dissertation. Königsberg 1936.
91. H. FREYTAG, *Faserforschung* **11** (1935), 192—200.
92. L. BERGMANN, *Phys. Ztschr.* **1932**, 17—19.
93. P. GUTHNICK, *Die Sterne* **13** (1933), H. 1 u. 2.
94. K. O. KIEPENHEUER, *Die Sterne* **14** (1934), 81—95.
95. W. SCHMIDT, *Fortschr. d. Landwirtsch.* **8** (1933), 29.
96. F. SCHULZ, *Landwirtschaftliche Jahrbücher* **82** (1938), 99—178; E. KUMMER u. F. SCHULZ, *Obst- u. Gemüsebau* **81** (1935), 135.
97. O. H. VOLK, *Ber. dtsch. Botan. Ges.* **52** (1934), 195—202.
98. H. H. POOLE u. W. R. G. ATKINS, *Phil. Trans. Royal. Soc. London.* Serie B **222** (1933), 129; Serie A **235** (1935), 1—27. *Journ. Mar. Biol. Assoc.* **19**, (1934), 67—72, 727—736.
99. E. A. WILLIAMS u. C. A. UTTERBACK, *Journ. Opt. Soc. Am.* **25** (1935), 384.

100. H. PETTERSSON, *Medd. Ocean. Inst. Götebors Högsk.* Nr. 7 u. 9 (1934). *Journ. du Conseil Intern. p. l'Explor. de la Mer* **10** (1935), 48—65. *Nature* **137** (1936), 68.
101. H. PETTERSSON, H. HÖGLUND u. S. LANDBERG, *Medd. Ocean. Inst. Göteborgs Högsk.* Nr. **10** (1934).
102. O. ECKEL, *Sitzungsber. Wien. Akad. II A* Band **144**.
103. K. KRAMER, Abderhalden, Handb. der biolog. Arbeitsmethoden Abt. V Teil 8, H. 8, S. 1085—1117; *Klin. Wschr.* **1933**, Nr. 48, 1875/1876.
104. K. MATTHES, *Naunyn-Schmiedebergs Arch.* **176** (1934), 683—696; **179** (1935), 698—711.
105. H. NETTER u. S. L. ORSKOV, *Pflügers Arch.* **231** (1932), 135—139.
106. L. NICOLAI, Abderhalden, Handb. der biolog. Arbeitsmethoden Abt. V, Teil 5 A, H. 8, 1315—1403.
107. F. SCHOENBECK u. E. CZAPP, *Deutsche Zahn-, Mund- u. Kieferheilk.* **1935**, Nr. 129.
108. J. H. ROSE, *Review of Scientific Instr.* **5** (1934), 441.
109. M. v. ARDENNE, *Z. techn. Physik* **16** (1935), 61—67; *Techn. Blätter d. Elektromarkt, Pößneck* **1936**, H. 7, 3. 33.
110. M. v. ARDENNE, *Elektrotechn. Z.* **56** (1935), H. 44; *Wireless Eng.* **13** (1936), H. 2.

Namenverzeichnis

Sachverzeichnis